

博士論文

ブリージングパイロクロア格子系  $Ba_3Yb_2Zn_5O_{11}$  の

中性子散乱研究

(Neutron Scattering Study

on the Breathing-Pyrochlore Lattice  $Ba_3Yb_2Zn_5O_{11}$ )

白 椽大

指導教員：益田隆嗣 准教授

ブリージングパイロクロア格子系  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  の  
中性子散乱研究

Neutron Scattering Study  
on the Breathing-Pyrochlore Lattice  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$

白 椽大

# 目次

研究概要	5
第 1 章 研究背景	8
1.1 幾何学的スピンプラストラクション系	8
1.2 秩序化したスピン一重項状態	9
1.3 正四面体スピン系	10
1.3.1 四面体クラスター系	12
1.4 パイロクロア格子系	13
1.4.1 スピネル化合物	15
1.4.2 希土類パイロクロア化合物 $A_2B_2O_7$	15
1.5 ブリージングパイロクロア格子系	16
1.6 擬スピン $S = 1/2$ $Yb^{3+}$ 化合物	18
1.6.1 $Yb_4As_3$	18
1.6.2 $YbAl_3C_3$	19
1.6.3 $Yb_2Ti_2O_7$	21
1.6.4 まとめ	23
1.7 $Ba_3Yb_2Zn_5O_{11}$ の先行研究	23
第 2 章 中性子散乱法	30
2.1 散乱の基礎	30
2.2 中性子磁気散乱	33
2.3 飛行時間分解型分光器	36
2.3.1 HRC 分光器	36
2.3.2 PELICAN 分光器	38

第 3 章	目的	41
第 4 章	結晶場励起	43
4.1	実験方法	43
4.2	実験結果	44
4.3	解析	47
4.3.1	結晶場ハミルトニアン	47
4.3.2	解析方法	50
4.3.3	解析結果	57
4.4	考察	58
4.4.1	結晶場基底状態の異方性	58
4.4.2	Yb – Yb 間相互作用	61
4.4.3	結晶場励起とフォノン励起の相互作用	65
4.5	結論	65
第 5 章	低エネルギー励起	67
5.1	実験方法	68
5.2	実験結果	69
5.2.1	中性子非弾性散乱スペクトル	69
5.2.2	中性子散乱強度の波数依存性	74
5.2.3	中性子散乱強度の温度依存性	74
5.3	解析	84
5.3.1	擬スピン $S = 1/2$ ハミルトニアン	84
5.3.2	解析方法	86
5.3.3	解析結果	86
5.4	考察	95
5.4.1	磁気基底状態の分裂	95
5.4.2	スピニャーンテラー効果	97
5.4.3	四面体間相互作用	100
5.4.4	反対称非対角相互作用の効果	101
5.4.5	Yb イオン間の相互作用	102
5.5	結論	104



第 6 章 結言	105
謝辞	108
参考文献	109

# 研究概要

スピンの幾何学的なフラストレーションが存在し、古典的に自明な基底状態を描くことが困難な系を一般に幾何学的スピンフラストレーション系と呼ぶ。このような系においては幾何学的配置によって基底状態が多重に縮退している。これは熱力学第三法則の要請と反しているため、スピンフラストレーション系においては、本来摂動的な効果であるスピン・軌道相互作用やスピン自由度と他の自由度の共奏効果、また量子ゆらぎ等が状態の縮退開放に対して支配的な役割を演じ、真の基底状態が決定される。P.W. Anderson によって  $S = 1/2$  の三角格子上で提案された Resonating Valence Bond (RVB) 状態は、スピンフラストレーションと量子ゆらぎの効果によって発現すると期待されるスピン液体状態である。微視的実験による RVB 状態の直接観測には今日においても至っておらず、RVB 状態およびその他のスピン液体状態の全容の解明は磁性物理学において未だ残された課題である。

$S = 1/2$  の正四面体系は単純な四体系でありながら、ハイゼンベルグ型の磁気相互作用を仮定した場合には基底状態に 2 重縮退が残る。そのため少数有限系であり可解系ではあるが、実際の物質でこのようなスピン系が実現した場合には、その”縮退が残る”という性質によりスピンフラストレーション系のプロトタイプとみなせ、基底状態の縮退開放機構は自明ではない。スピンヤーンテラー効果による縮退開放が予想されており、その観測が求められてきた。また四面体系はスピン液体状態やスピアイス状態、Valence Bond Glass 状態等多彩な磁性を見せるパイロクロアスピン系の基礎ユニットである。大小二種の正四面体が頂点共有した構造を持つブリッジングパイロクロアスピン系は正四面体系とパイロクロア格子系の間的な状態だとみなせる。 $S = 1/2$  ブリッジングパイロクロアスピン系の基底状態は理論研究による候補の提案がいくつかなされているが、実験による研究例はないためより精力的な研究が待たれてきた。

本研究では  $\text{Yb}^{3+}$  の擬スピン  $S = 1/2$  正四面体ユニットを持つブリッジングパ

イロクロア格子系  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  に着目した。結晶構造の歪みは報告されておらず、 $\text{Yb}_4$  は正四面体構造をしていると期待される。また、 $T > 1.5$  K における磁化率・比熱測定の結果はハイゼンベルグスピン  $S = 1/2$  の正四面体クラスタが磁性を担うことを示唆し、その微視的な手法によるスピン状態の探索が望まれてきた。

本論文では、当該物質の磁性を明らかにするために実施した中性子非弾性散乱実験と磁化測定実験、比熱測定実験の結果を中心題材として議論する。

入射エネルギー  $E_i = 154.4$  meV の中性子非弾性散乱実験によって三本の非分散な結晶場励起が観測された。第一励起状態の固有エネルギーは 38.2 meV 程度であり、十分低温においては擬スピン  $S = 1/2$  で記述される。また、結晶場基底状態は容易面型の異方的な固有状態を有することがわかった。また結晶場異方性によって、スピン  $S = 1/2$  間の磁気相互作用は異方性を持つため、それはハイゼンベルグハミルトニアンで記述されないことが示唆された。

詳細な磁気相互作用と磁気的な基底状態を得るために  $E_i = 2.1$  meV の中性子非弾性散乱実験を実施した。最低温  $T = 1.5$  K において非分散な磁気励起が観測され、スピン  $S = 1/2$  の正四面体クラスタが磁性を担うことがわかった。また磁気相互作用は異方的であったが、 $T = 1.5$  K における中性子非弾性散乱実験の分解能の範囲では基底状態の二重縮退が保たれており、当該物質はスピンプラストレーション系のもっとも単純な系のひとつであることがわかった。

中性子散乱実験によって決定された  $S = 1/2$  の正四面体クラスタのハミルトニアンを用いて、 $T > 1.5$  K における磁化や比熱の測定値が再現された。磁化曲線から決定されたゼーマン項は結晶場基底状態の異方性を反映した容易面型の異方性を有していた。しかし  $1 \text{ K} \geq T \geq 0.024 \text{ K}$  の領域における比熱はブロードなピークを有し、 $S = 1/2$  の正四面体クラスタのハミルトニアンでは説明が出来なかった。その温度領域のエントロピー変化は  $R \log 2$  であることが確かめられ、正四面体クラスタの基底二重縮退状態の縮退開放過程が観測されたことを意味した。クラスタ間相互作用は中性子非弾性散乱プロファイルによって無視できることが示唆されるため、比熱の異常の原因であるとは考え難い。これは四面体のスピニャンテラ効果の原因だと考えられる。

四面体はスピニャンテラ効果によってどのような変形をするだろうか？まず、比熱のブロードなピークは単純な二準位系モデルを用いても理解が困難である。また結晶構造相転移は観測されていない。そのため全ての四面体が同等に歪むことで縮退が開放されているのではない。そこで動的なスピニャンテラ効果に

よる四面体の格子振動、または静的ヤーンテラー効果によるランダムネスを持った四面体の歪みが縮退開放過程の候補となる。

静的ヤーンテラー効果によるシナリオを本研究の結果は否定しない。しかし有限温度の少数系に限った場合においては、歪みの異なる状態は互いに量子ゆらぎによって移り替わることが期待される。そのため双方のシナリオは非常に似通っており、共に格子歪みにゆらぎが存在することとなる。また、双方が同時に起こるという考えもまた自然だろう。縮退開放はスピんヤーンテラー効果による格子のゆらぎが原因であると言える。そこでは格子のゆらぎと共鳴した次々と一重項対が組み替わる磁気状態が誘起され得るだろう。当該物質の有限温度における縮退開放はそのRVB状態と類似した一重項の共鳴状態の生成によるものだと考えられる。

本論文の構成は以下の通りである。

本論文でははじめに関連した研究に触れる。その後、 $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  についての中性子散乱研究の結果とその解析を示す。最後に結論と今後の展望について述べる。

第1章では、本研究に関連した研究について紹介する。

第2章では、本研究の中心となる手法である中性子散乱法について述べる。

第3章では、第1章で紹介された知識をもとに本研究の目的について述べる。

第4章では、 $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  の粉末試料に対する結晶場励起の観測を目的とした中性子散乱実験の結果とその解析および考察について述べる。

第5章では、 $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  の粉末試料に対する低エネルギー磁気励起の観測を目的とした中性子散乱実験の結果とその解析および考察について述べる。

第6章では、本研究の結論と今後の展望について述べる。

# 第 1 章

## 研究背景

### 1.1 幾何学的スピンプラストラレーション系

スピんに幾何学的なフラストラレーションが存在し、古典的に自明な基底状態を描くことが困難な系を一般に幾何学的スピンプラストラレーション系と呼ぶ。幾何学的スピンプラストラレーション系のもっとも代表的な例は反強磁性三角イジングスピン系であろう。一対のスピンの反強磁性イジング相互作用のみを考慮すると、相互に反平行なスピン配置をとる状態が系のエネルギー基底状態である。しかし反強磁性三角イジングスピン系においては、幾何学的配置からすべての結合が最低エネルギーを実現する状態をとることが不可能である。すなわち系のエントロピーは必ず有限の値を持ってしまう。また二次元三角格子やカゴメ格子やハニカム格子、パイロクロア格子等の三角形構造を基本としたスピン系においても同様に、系のエントロピーは必ず有限の値を持ち、また  $N$  体系であればエントロピーは  $N$  の増加に従って  $N$  の倍数で増していくために、アボガドロ数程度のスピンプラストラレーション系ではそのエントロピーは非常に大きい。そして幾何学的配置が保たれる限りではそのエントロピーは有限の値を取り続ける。しかし熱力学第三法則の要請によって、現実の物質では絶対零度におけるエントロピーは必ずゼロとなる。そのためフラストラレーションの強いスピンプラストラレーション系ではスピン間の相互作用の高次項やスピン自由度と他の自由度間の相互作用および量子ゆらぎが系に強い影響を持ち、真の基底状態が決定されると考えられる。小さな摂動効果や量子効果に磁気状態が敏感であることによりスピンプラストラレーション系特有の新規な磁気物性が発現すると期待され、今日まで実験理論両面から活発な研究がなされてきた [1]。

反強磁性三角格子を対象として P.W. Anderson によって 1973 年に、Resonating Valence Bond (共鳴原子価結合、以下 RVB) 状態という概念が導入された [2]。2 つの格子点  $(i, j)$  上のスピン二量体  $\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j$  がハイゼンベルグ相互作用  $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$  するとき、基底状態に縮退はなく全スピン量子数  $S_{\text{total}} = 0$  の状態である。この状態はスピナー重項状態と呼ばれる。ここでは、スピナー重項対を形成する 2 つのスピン対を一重項対と呼ぶ。RVB 状態は三角格子上でスピナー重項対が次々と組み替わる状態だとされ、スピン液体状態の一種である。この RVB 状態の発現の条件は  $S = 1/2$  が磁性を担う系であり、反強磁性ハイゼンベルグ相互作用を持つことである。RVB 状態を  $S = 1/2$  の理想三角格子に関する考察によって予言されたものであり、実際の観測には理想に近い  $S = 1/2$  の三角格子系が物質内部で実現している必要があるだろう [2]。また反強磁性相互作用が十分に大きくなければならない。近年、有機化合物  $\kappa - \text{H}_3(\text{Cat} - \text{EDT} - \text{TTF})_2$ 、 $\kappa - (\text{BEDT} - \text{TTF})_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  や無機化合物  $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ 、 $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$  等がその候補として報告されている [3–6]。しかしネルンストの定理によって絶対零度には有限回の操作では到達できないことや、非秩序状態を測定する手段は秩序状態への手段に比べ限られることから、実際の物質において実現の示唆されているスピン液体状態が RVB 状態か否か？また、その磁気状態はいかなる状態なのか？といった問いへの微視的な実験による解答は今日においても困難であり更なる研究が待たれる。

## 1.2 秩序化したスピナー重項状態

$S = 1$  スピンの一次元反強磁性鎖の基底状態はハルディン状態と呼ばれ、基底状態の上にハルディンギャップと呼ばれるエネルギーギャップが存在すると F.D.M. Haldane によって予想されている [7]。また I. Affleck によってそれは Valence Bond Solid (以下 VBS) 状態と予想された [8]。これはもともとの 1 つの  $S = 1$  スピンを仮想的に 2 つの  $S = 1/2$  スピンに分けて考え、その隣同士の  $S = 1/2$  のスピナーが一重項対を組む状態である。CsNiCl<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub> や NENP に対する実験によって実際にハルディンギャップが観測されこれらの予想は正しいとされている [9–11]。VBS 状態に密接に関係した磁気状態として  $S = 1/2$  の一次元スピン鎖 CuGeO<sub>3</sub> において観測されるスピンパイエルス (以下 SP) 状態が知られる。VBS 状態と SP 状態の物理的起源は異なるが、共に非磁性の一重項状態であ

りエネルギーギャップを持つ。また、スピンプラストラレーションを持つ  $S = 1/2$  のパイロクロアスピン系  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$  においても、SP 状態が形成されることで知られる [12]。SP 状態は一重項対が規則的に並んだ状態であり、VBS 状態と対応して Valence Bond Crystal (VBC) 状態と呼ばれる。SP 状態は格子自由度とスピン自由度が結合した例である。面心立方格子系もまたスピンプラストラレーションを持つ。 $S = 1/2$  による面心立方格子系  $\text{Ba}_2\text{YMoO}_6$  においては Valence Bond Glass (VBG) 状態が発現すると示唆される [13]。VBG 状態は VBC 状態と類似しているが格子の対称性を破って一重項対が並ぶ状態である。しかし RVB 状態と違って組み替えは起きない。このようにして  $S = 1/2$  のスピン一重項対の形成という描像によって理解される状態は多彩である。そして今日まで様々な研究がなされているが、それらの発現条件は自明ではない。また、VBG 状態の性質については未知の部分が多い [14]。

### 1.3 正四面体スピン系

スピンプラストラレーションをとるスピン系は基本的なスピンプラストラレーション系の一つである。 $S = 1/2$  の正四面体ハイゼンベルグスピンハミルトニアン

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (1.1)$$

を有する正四面体を考える。 $\mathbf{S}_i$  はスピン  $S = 1/2$  演算子であり  $J$  は交換相互作用定数である。このとき、エネルギー準位は 3 準位である。基底状態は全スピンの量子数が 0 である 2 重縮退の状態  $|S_{\text{total}} = 0\rangle$  である。第一励起状態は全スピンの量子数が 1 である 9 重縮退の状態  $|S_{\text{total}} = 1\rangle$  である。また第二励起状態は全スピンの量子数が 2 である 5 重縮退の状態  $|S_{\text{total}} = 2\rangle$  である。基底状態は二重縮退した全スピンの量子数  $S_{\text{total}} = 0$  の状態であるので二重縮退した一重項状態と言える。 $a, b$  サイトにあるスピンの一重項状態  $|\vec{ab}\rangle = (\uparrow_a \downarrow_b - \downarrow_a \uparrow_b)/\sqrt{2}$  によって  $|2\rangle = |\vec{1234}\rangle$ ,  $|3\rangle = |\vec{1342}\rangle$ ,  $|4\rangle = |\vec{1423}\rangle$  という状態を考えた場合、式 (1.1) の基底状態は

$$|L\rangle = \frac{\sqrt{2}}{3} (|2\rangle + \omega |3\rangle + \omega^* |4\rangle) \quad (1.2)$$

$$|R\rangle = |L\rangle^* \quad (1.3)$$

と記述される二重縮退の状態である [15]。ここで  $\omega = \exp(2\pi i/3)$  である。少数系のため全ての状態を理論的に求めることが可能であり、 $S = 1/2$  の正四面体スピン

系は一見して自明な系に見える。しかし、ここで現実の物質に目を移すと、例えこのような少数で単純な系で磁性がほぼ説明される系でも、熱力学第三法則の要請によりゼロ温度におけるエントロピーは必ずゼロであり、2重縮退の基底状態は系の真の基底状態としては許されないため、その磁気状態は決して自明でない。そのため一見して正四面体スピン系で磁性が記述できる物質も、真の基底状態は、小さな摂動の効果やスピン以外の自由度の影響を受け、非自明な状態を取ることが期待できる。

正四面体スピン系の二重縮退した基底状態  $|R\rangle$ 、 $|L\rangle$  の縮退開放過程として、スピントラヤール効果が予想されている [15]。これは四面体の歪みによって縮退が開放されるというものである。正四面体スピン系は4体系であるので、一様回転と一様変形の自由度を除くとその振動の自由度は  $4 \times 3 - 2 \times 3 = 6$  である。ここで固有状態として  $|R\rangle$ 、 $|L\rangle$  のみを考慮したときには

$$Q_A = (X'' + Y'' + Z'')/\sqrt{3} \quad (1.4)$$

$$Q_u = (X'' - Y'')/\sqrt{2} \quad (1.5)$$

$$Q_v = (X'' + Y'' - 2Z'')/\sqrt{6} \quad (1.6)$$

で示される基準振動モードを考慮すれば良い。ここで  $X''$ ,  $Y''$ ,  $Z''$  は非局所座標系  $x, y, z$  に対する一様な延伸で定義され、 $i$  サイトの非局所座標系における位置を  $x_i, y_i, z_i$  とすると、 $X'' = -\delta x_1 + \delta x_2 + \delta x_3 - \delta x_4$ 、 $Y'' = +\delta x_1 - \delta x_2 + \delta x_3 - \delta x_4$ 、 $Z'' = +\delta x_1 + \delta x_2 - \delta x_3 - \delta x_4$  である。このとき振動の自由度とスピン自由度を考慮したハミルトニアン  $\mathcal{H}_k$  は

$$\mathcal{H}_k = -\frac{\sqrt{3}g_E}{2} \frac{\partial J}{\partial Q_E} \Big|_0 (Q_u \sigma_x + Q_v \sigma_z) + \frac{k_E^2}{2} (Q_u^2 + Q_v^2) \quad (1.7)$$

で示される。ここで  $g_E$  は格子振動と磁気相互作用の結合を示す定数であり、 $k_E$  は格子変位のエネルギーを与える定数である。またパウリマトリックスは

$$|u\rangle = (|L\rangle + |R\rangle)/\sqrt{2} \quad (1.8)$$

$$|v\rangle = (|L\rangle - |R\rangle)/\sqrt{2} \quad (1.9)$$

としたときに

$$\sigma_x = |u\rangle \langle v| + |v\rangle \langle u| \quad (1.10)$$

$$\sigma_z = |u\rangle \langle v| - |v\rangle \langle u| \quad (1.11)$$



である。 $|R\rangle$  と  $|L\rangle$  で記述され縮退していた 2 つの状態は式 (1.7) によって分裂する。またそれらの間の遷移エネルギーは歪みの大きさによって種々の値を取る。

このようにして、 $S = 1/2$  の四面体系は少数系でありスピンハミルトニアンは対角化計算によって簡単に解くことが出来るが、実際の物質でそれが実現された場合には磁気弾性効果の舞台となりうる。また、以上は基底状態の縮退開放機構の一例であり、四面体同士の相互作用等の他の機構も考えられるだろう。

バナジウムスピネル化合物  $\text{ZnV}_2\text{O}_4$  と  $\text{MgV}_2\text{O}_4$  は  $S = 1$  を担う  $\text{V}^{3+}$  イオンのパイロクロア格子を持つ。それぞれ  $T_{\text{st}} = 50 \text{ K}$ 、 $T_{\text{st}} = 65 \text{ K}$  において正方晶系から立方晶系への相転移が観測されている [16, 17]。ここで一つの  $S = 1$  サイトは、VBS 状態へのアプローチと同様にして、二つの  $S = 1/2$  サイトへと分離出来るため、 $S = 1$  のパイロクロア格子は、 $S = 1/2$  正四面体が頂点共有したものと考えることが可能である。また、スピンの長距離秩序相への転移は同時には観測されておらず、この構造相転移は前述したスピニャンテラー効果によって系の自由エネルギーが利得を得るため起こると考えられている [15]。しかし、単純な  $S = 1/2$  正四面体の実験的な研究においてそのようなスピニャンテラー効果の観測はなされておらず、実験研究への課題として残されていた。また、 $S = 1/2$  正四面体がスピニャンテラー効果によって歪んだ場合には、それと付随してスピン一重項対の生成が期待できるだろう。

### 1.3.1 四面体クラスタ系

ここで実験的に報告されているスピンの四面体系について紹介する。 $S = 1/2$  の正四面体が磁性を担うとされる物質は本研究の対象物質である  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  のみであるため、 $S = 3/2$  の正四面体スピンの磁性を担う  $\text{Co}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$  と、 $S = 1$  の歪んだ四面体スピンの磁性を担う分子磁性体  $\{\text{Ni}_4\text{Mo}_{12}\}$  について紹介する。

#### $\text{Co}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ [18]

$\text{Co}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$  は  $\text{Co}^{2+}$  イオンが歪みのない正四面体を形成する。また歪みのない孤立正四面体スピン系を持つ系として報告された物質は、本研究の対象物質である  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  を除くとこの物質が唯一である。正四面体は  $\text{B}^{3+}$  イオンと  $\text{O}^{2-}$  イオンに囲まれており、他の四面体と相関がない孤立した四面体であることが期待されている。本物質の磁性を担うイオンは  $\text{Co}^{2+}$  イオンである。 $\text{Co}^{2+}$  イオンの電子配置は  $3d^7$  でありイオンが持つスピンは  $S = 3/2$  である。また  $\text{O}^{2-}$  イオンの四

面体配位中にある。 $S = 3/2$  正四面体のハイゼンベルグモデルの基底状態は 4 重縮退の状態である。仮その縮退が残っているならば、真の基底状態への縮退開放機構は非自明である。当該物質に対しては磁化、帯磁率、比熱の測定報告がなされている。磁化測定の結果はゼロ磁場下において磁化が存在していないことを示しており当該物質の基底状態は非磁性であることがわかる。磁化曲線は 60T 以下の磁場において特徴的な曲線を描いている。明確な磁気プラトーがあるわけではないが、10T 以下の磁場環境下において磁化曲線の鈍りが観測される。これは当該物質の持つエネルギー準位の特徴を表わすものだと考えられる。基底状態近傍のエネルギー領域においてエネルギーギャップが存在することが示唆されている。類似した特徴をゼロ磁場下において測定した比熱実験の結果も示している。ブロードなピークが  $T = 2\text{K}$  程度と  $T = 7\text{K}$  程度において観測される。これもまた、本物質のエネルギー準位にギャップが存在することを端的に示唆するものである。また得られたマクロな物性から当該物質のスピンモデルが得られた。単イオンの異方性が強いこと、またジャロシンスキー守谷の相互作用を考慮に入れねばならない等単純な  $S = 3/2$  のハイゼンベルグモデルでは説明を付けることができないことが示された。当該物質は単イオンの異方性が強く基底状態が非磁性であり縮退がなかった。このため、スピンヤーンテラー効果やスピン自由度とその他の自由度との相互作用、また磁気クラスタ近似からの外れは実験的には観測されなかった。

#### 分子磁性体 $\{\text{Ni}_4\text{Mo}_{12}\}$ [19]

$[\text{Mo}_{12}\text{O}_{30}(\mu_2\text{-OH})_{10}\text{H}_2\{\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3\}_4]$  内の分子磁性体  $\{\text{Ni}_4\text{Mo}_{12}\}$  はスピン四量体を形成する。磁性イオンは  $\text{Ni}^{2+}(S=1)$  であり、 $S = 1$  正四面体のハイゼンベルグモデルの基底状態は 3 重縮退の状態であり、真の基底状態は非自明である。また中性子散乱実験の結果によって磁気モデルが求められたが、当該物質のスピン四面体クラスタの形状は歪んだ四面体構造でありそれに対応して基底状態の縮退は解かれていた。しかし、スピン自由度と格子の自由度の相互作用の効果によって双二次交換相互作用項を無視できないことが示された。

## 1.4 パイロクロア格子系

$A_2B_2O_7$  の組成式を持つパイロクロア化合物の  $A, B$  の両サイトや  $AB_2O_4$  の組成式を持つスピネル化合物の  $B$  サイトは頂点共有した正四面体が無限に連なる

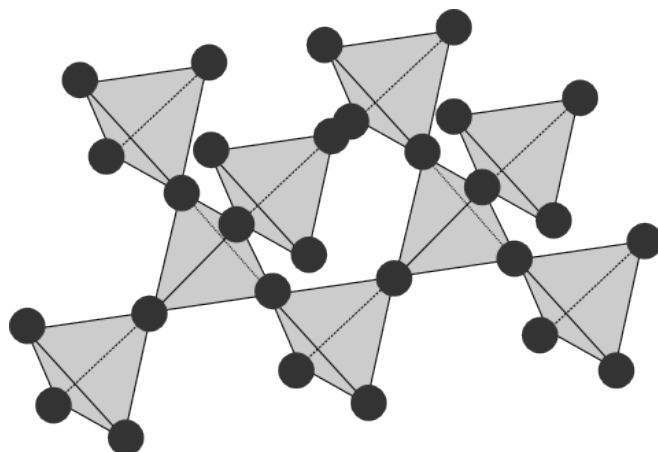


図 1.1 一様なパイロクロア格子の模式図。黒点が格子点を示す。頂点共有した四面体が無限に列なる。

パイロクロア格子系を組む。そのためスピンの正四面体ユニットを有する系と言える。パイロクロア格子系を組むサイトが磁性イオンで占有され、さらにそれらが特定の条件を満たすとき、三次元的な幾何学的フラストレーションが生じる。最も簡単なモデルとしては最近接のスピンの間に反強磁性の交換相互作用が働く場合であろう。正四面体上にあるスピンを仮に上向きとした場合、隣のスピンは反強磁性交換相互作用により下向きになろうとする。しかし、隣り合うすべてのスピンの反対向きになるような場合、有限温度では長距離秩序を持たないことが理論的に示されている。一方、強磁性的な交換相互作用が働く場合については、すべてのスピンの同じ方向を向くことができるので、フラストレーションは存在しない。しかし、スピンのイジング的な異方性が働く場合 (スピンの向く方向が正四面体の重心と頂点を結ぶ方向に固定され、正四面体の内向きあるいは外向きという 2 つの自由度しか持たない場合) には興味深い現象が起こることが予想される。1 つの正四面体を考えた場合、スピン系の基底状態は 4 つのスピンのうち 2 つが容易軸方向内向き、残り 2 つが外向きのいわゆる 2 in - 2 out 構造を取るが 2 つの外向きスピンの選び方には 6 通りあるので、正四面体の 3 次元ネットワーク全体では大きな自由度が残ることになる。これは  $\text{H}_2\text{O}$  固体の水素イオンの位置の選び方に関するフラストレーション問題と等価なものを与えているのでスピンアイス状態と呼ばれる [20]。以上は古典的な考察であり実際の物質中ではより多彩な磁気相が観測されてきた。以下、いくつかの化合物を例に取りパイロクロアスピン系の紹介を行なう。

### 1.4.1 スピネル化合物

また  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  [21],  $\text{HgCr}_2\text{O}_4$  [22],  $\text{CdCr}_2\text{O}_4$  [23] は共通して  $\text{Cr}^{3+}$  が磁性を担う系であり、 $\text{Cr}^{3+}$  は  $S = \frac{3}{2}$  の局在したハイゼンベルグスピンとして考えることができる。また、これらは低温環境においてスピンの長距離秩序化と同時に格子歪みが生じる。前述の格子歪みによる自由エネルギーの利得に加えてスピンの長距離秩序化によっても利得を得ているので先述したスピンヤーンテラー効果とは異なるが、これもまたスピン自由度と格子の自由度の相互作用によるものだと考えられるだろう。

### 1.4.2 希土類パイロクロア化合物 $A_2B_2O_7$

希土類パイロクロア化合物  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  の磁性を担う希土類イオンは擬スピン  $1/2$  として振る舞う [24]。希土類イオン間に働く強磁性相互作用と結晶場基底状態の波動関数の一軸異方性が誘起する幾何学的フラストレーションの結果、低温においてスピンアイス状態が実現する [25–28]。 $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  でもまた中性子回折研究によってスピンアイス秩序が観測されている [29]。しかし中性子非弾性散乱によって観測されるはずのスピン波が観測されておらず量子効果に強く影響を受けた状態が実現されていることが期待される [30]。また磁場下の中性子散乱実験によって当該物質の磁気ハミルトニアンが決定されている。 $\text{Hg}_2\text{Cu}_2\text{F}_6\text{S}$  は、 $\text{Cu}^{2+}$  が磁性を担う  $S = 1/2$  パイロクロア化合物である。ネール温度が 150 K 程度であるにも関わらず磁気・比熱測定、中性子回折実験、NMR 実験のいずれによっても 2 K まで磁気秩序が観測されておらず量子スピン液体状態の実現が期待されている [31]。しかし、 $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  や  $\text{Hg}_2\text{Cu}_2\text{F}_6\text{S}$  で実現が期待される量子的な磁気相の詳細については今日においてもなお未知の部分が多い。

$S = 1/2$  ハイゼンベルグパイロクロア格子系の理論研究では、基底状態においてスピンギャップを持った量子液体相が現出するとの報告 [32] やゼロギャップの励起状態を有するスピン一重項の秩序相が基底状態であるとの報告 [33] がなされている。また近年においてはスピнкаイラリティが秩序化する量子相現出の可能性も指摘されている [34,35]。しかし  $S = 1/2$  ハイゼンベルグパイロクロア格子系に対する理論的な統一見解は得られていない。

## 1.5 ブリージングパイロクロア格子系

このように正四面体パイロクロア格子系は実験理論両面で更なる研究が待たれている。本研究では全ての正四面体が同等であるパイロクロア格子系ではなく、大きさの異なる二種類の正四面体が頂点共有した構造を持つ”ブリージングパイロクロア格子系”に着目した。パイロクロア格子系においては幾何学的フラストレーションによって、種々の量子相やスピニャーンテラー効果といった興味深い磁性が期待されるが、ブリージングパイロクロア格子系がどのような磁性を有するかは自明ではない。大小の四面体の大きさにそれほど差がない場合には四面体クラスタとパイロクロアスピンのそれぞれの磁気状態の中間的な状態となると期待できる。ブリージングパイロクロア格子系はパイロクロア格子系の理論研究の上で一般的に用いられる孤立四面体系からパイロクロア格子系を連続的に繋ぐ摂動展開法のモデル系とも見なせ、その手法によってパイロクロアスピン系において発現が予測される量子相がブリージングパイロクロア系においても発現することが期待できる [32–35]。しかし、それらの予測は純粋はスピン系として系を記述した理論研究を元にしており、格子系の自由度を全て考慮したときの基底状態は全く自明ではない。二種の正四面体の大きさが著しく異なる場合には正四面体スピクラスタが実現し、その基底状態は非磁性の二重縮退の状態になると考えられる。しかし、そのような状態は実験的に観測されておらず基底状態の縮退開放機構は自明ではない。その機構を研究することで、正四面体スピクラスタは純粋なスピンハミルトニアンの限界を示す良い例となるだろう。

$3d$  電子系酸化物スピネル  $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ 、 $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$  は  $\text{Cr}^{3+}$  がブリージングパイロクロア格子系を形成する [36]。これらは他の  $3d$  電子系の酸化物スピネル [21–23, 37] と同様にして低温におけるスピン自由度と格子の自由度の相互作用によるものと見られる磁気的な長距離秩序と格子歪みの併発が観測された。そのため厳密には正四面体ユニットによるブリージングパイロクロアスピンのモデル物質とは言えない。

ブリージングパイロクロア系に関する SCGA (the self consistent Gaussian approximation) が用いた理論的なアプローチがなされている [38]。ハミルトニア

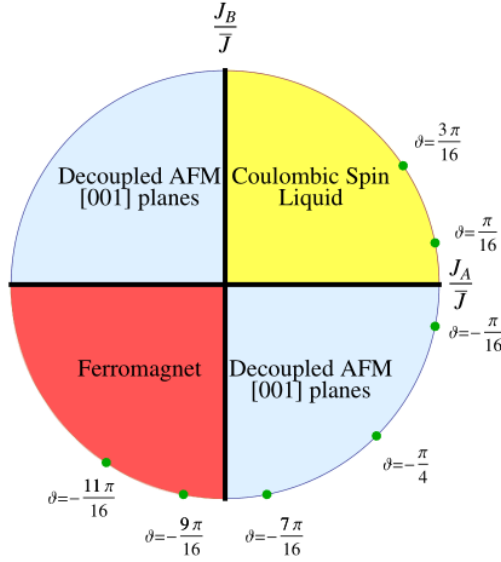


図 1.2 古典スピン近似によるブリッジングパイロクロアスピン系の磁気相図 [38]。  $J_A$  と  $J_B$  はそれぞれ大小の四面体に含まれるスピン同士の相互作用を示す。ここでは  $J > 0 (< 0)$  が反強磁性 (強磁性) を表す。

ンは

$$\mathcal{H}_{breathing} = J_A \sum_{\langle ij \rangle_A} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + J_B \sum_{\langle ij \rangle_B} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \tag{1.12}$$

と置かれた。これは等方的磁気相互作用を考慮するためのハイゼンベルグハミルトニアンである。  $\langle ij \rangle_A$ 、  $\langle ij \rangle_B$  はそれぞれ小さな四面体と大きな四面体で和を取る。それぞれのサイトは双方の四面体に属し隣接するイオンとの間に交換相互作用定数  $J_A$ 、  $J_B$  を持つ。  $J_A = J_B$  の場合は一様なパイロクロアスピン系であり  $J_A = 0$  または  $J_B = 0$  の場合は孤立正四面体スピン系である。図 1.2 に磁気的な基底状態の相図を示す。当該研究の範囲では基底状態は  $J_A$  と  $J_B$  の符号によってのみ決定され値の大小に影響されないことが示された。また反強磁性ブリッジングパイロクロア系の基底状態は (一様な) 反強磁性パイロクロアスピン系と同様にクーロンスピン液体であることが予想された。クーロンスピン液体はスピアイス状態と類似した量子相だとされ、そこではクーロンの法則に従う磁気モノポールが励起すると期待されている。

## 1.6 擬スピン $S = 1/2$ $\text{Yb}^{3+}$ 化合物

磁性を担うイオンの結晶場基底状態がクラマース二重項であり、励起状態との間には有限のエネルギーギャップが存在し、またそのギャップが十分に大きく基底状態以外の状態の占有率を無視出来る場合には系の取り得る状態は基底二重項の二つの状態のみとなる。これは  $S = 1/2$  の状態と同じ自由度を有するとみなすことが出来る。そのため擬スピン  $S = 1/2$  系とされ、いくつかの研究がなされてきた。また擬スピン  $S = 1/2$  間の相互作用は結晶場基底状態の異方性を反映し、強い異方性を有することが期待される。擬スピン  $S = 1/2$  スピン系では、この異方性とは別にスピン軌道相互作用が起源となる異方性もまた存在するために、大きな異方性が期待され、Kitaev 模型等の理論的なトイモデルの実現となりうる [39, 40]。

ここで  $\text{Yb}^{3+}$  イオンは  $4f^{13}$  の電子を有する。1 個の不対電子のスピンによる角運動量  $S = 1/2$  および軌道の角運動量  $L = 3$  を有し、そのため合成角運動量は  $J = 7/2$  である。また、 $\text{Yb}^{3+}$  イオンの有する局在電子の軌道のエネルギーは自由イオンを仮定した場合には全て縮退しているが、周囲にあるイオンが配位した場合にはその縮退は開放される。そこで最大 4 本のクラマース二重項まで分裂する。ここで基底状態となるクラマース二重項であるためこれは  $\text{Yb}^{3+}$  イオンは擬スピン  $S = 1/2$  を担い得る。本項においては擬スピン  $S = 1/2$  を担う  $\text{Yb}^{3+}$  イオンを持つ絶縁体の実験的な研究例をいくつか紹介する。

### 1.6.1 $\text{Yb}_4\text{As}_3$

$\text{Yb}_4\text{As}_3$  においては  $S = 1/2$  一次元鎖の量子効果がよく観測されている。当該物質は磁性を有する  $\text{Yb}^{3+}$  イオンと  $\text{Yb}^{2+}$  イオンを 1:3 の割合で有する。これは 300 K 以下で電荷秩序  $\text{Yb}^{3+}$  イオンの一次元鎖を有することが知られている [41]。図 1.3 に  $\text{Yb}^{3+}$  イオンの結晶場スキームを示す。当該物質の中の  $\text{Yb}^{3+}$  イオンが等方的な結晶場中にある場合には 3 準位系となるが 4 準位に分裂してるため、結晶場基底状態は等方的でないことがわかる。しかし、図 1.4 に示すとおり当該物質のゼロ磁場化における磁性は擬スピン  $S = 1/2$  の一次元鎖のハイゼンベルクスピンを用いて記述されることが単結晶を用いた中性子散乱実験によって実験的に実証されている [42]。磁気状態の理論研究によってもまた、当該物質の結晶場の異方性の効果は有限磁場環境下にもみ現れることが指摘された [43]。有限磁場環境にお

ける比熱測定実験および、中性子散乱実験によって当該物質は Cu benzoate [44] と同様にして磁場印加によって有効的なスタagger磁化を有する  $S = 1/2$  のスピン一次元鎖の理論研究 [45] で予想される磁場誘起スピンギャップを有することがわかっている [42, 46, 47]。図 1.5 に中性子散乱実験によって得られたスピンギャップの磁場依存性を示す。このようにして  $\text{Yb}_4\text{As}_3$  は一次元  $S = 1/2$  ハイゼンベルグスピン鎖の良い実験的実証となってきた。しかし当該物質においてはゼロ磁場における軌道自由度の磁性に与える効果は小さいと予想されており、擬スピン  $S = 1/2$  の一次元磁性体に対する顕著な結晶場基底状態の異方性効果を観測することは困難であろう。そのため、より多彩な物質に対しての研究が待たれる。

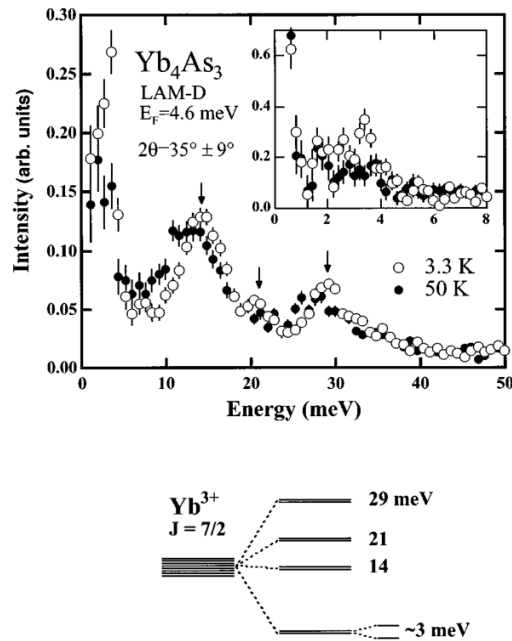


図 1.3  $\text{Yb}_4\text{As}_3$  のポリクリстал試料に対する中性子散乱プロファイル [42]。下図は観測された結晶場スキームである。

## 1.6.2 $\text{YbAl}_3\text{C}_3$

二次元磁性に対する結晶場基底状態の異方性の効果を考えるために  $\text{YbAl}_3\text{C}_3$  について見ていく。これは室温において  $\text{Yb}^{3+}$  イオンによる二次元三角格子構造を有する [49]。また、 $T_s = 77$  K において構造相転移が観測されているがその変形は小さい [50–52]。そのため低温においてもまた二次元三角格子の磁性を観測でき



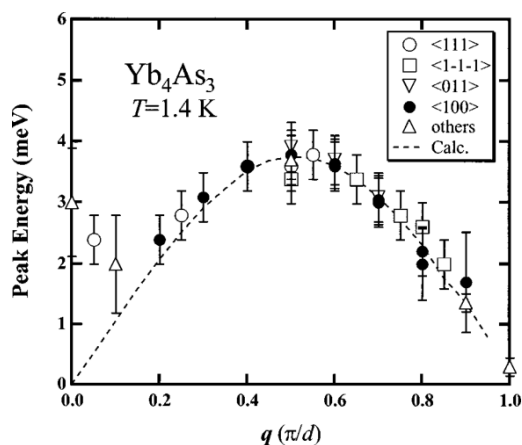


図 1.4  $\text{Yb}_4\text{As}_3$  の単結晶試料に対する中性子散乱によって得られた低エネルギーにおける分散関係 [42]。

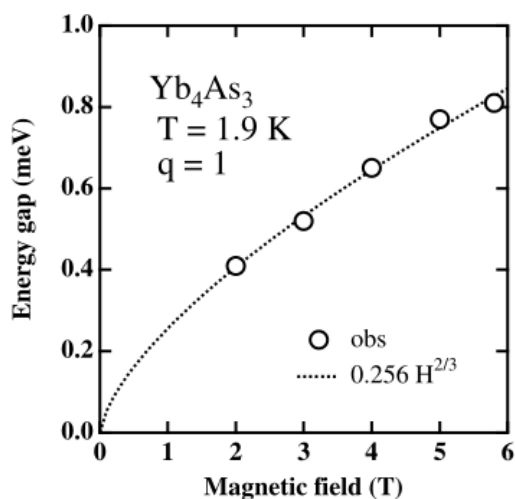


図 1.5  $\text{Yb}_4\text{As}_3$  の単結晶試料に対する中性子散乱によって得られたスピンギャップの磁場依存性 [48]。

ることが期待されていた。単結晶試料を用いた中性子散乱実験プロファイルを図 1.6 に示す [53]。図 1.6(a) で矢印が付されているピークは結晶場励起に対応するものである。エネルギーは 20, 33, 43 meV とされた。そのため  $T = 1.5 \text{ K}$  においては擬スピン  $S = 1/2$  系として考えられる。また磁化・比熱測定によって擬スピン  $S = 1/2$  によるスピン一重項を基底状態に有する孤立スピンダイマーが基底状態であることが知られている [54]。図 1.6(b) で示された励起は基底一重項から励

起状態となる三重項となる励起であると考えられている。しかし、当該物質の磁性を記述する詳細なハミルトニアンはわかっておらず、また低温磁性に対する結晶場の異方性の影響を論じられてはいない。そのため二次元磁性に対する結晶場基底状態の異方性の効果についてはより詳細な研究が必要であろう。

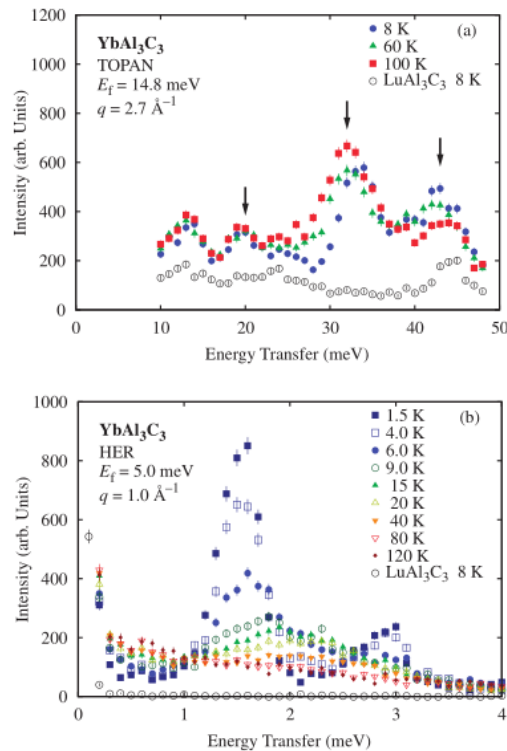


図 1.6 (a)  $\text{YbAl}_3\text{C}_3$  および  $\text{LuAl}_3\text{C}_3$  の単結晶試料に対する中性子散乱プロファイル (b)  $\text{YbAl}_3\text{C}_3$  の単結晶試料に対する低エネルギーにおける中性子散乱強度の温度変化 [53]

### 1.6.3 $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

上記の 2 例の  $\text{Yb}^{3+}$  イオンの化合物は、結晶場基底状態の異方性の磁性へ与える効果が小さいことがわかった。ここでその効果が良く観測されている希土類パイロクロア化合物  $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  について見ていく。当該物質の結晶場分裂によるエネルギー準位についてはメスバウアー分光実験および理論研究によって決定された [24, 55]。図 1.7 に理論研究による当該物質のエネルギー準位を示す。双方共に結晶場準位は 4 本のクラマース二重項に分裂しており、第一励起状態は 50 meV

以上である。そのため低温においては擬スピン  $S = 1/2$  系であることが期待される。またその結晶場基底状態は XXZ の容易面型の相互作用を有する [24, 55–57]。しかし、 $\text{Yb}^{3+}$  イオン間の相互作用は強い異方性を有するためにイジング相互作用が支配的になると考えられている [30, 58, 59]。また、低温における中性子散乱研究がいくつか実施されているが、強磁性的な磁気秩序が存在するか否かについては議論が分かれている [60–63]。磁場環境においてはスピン波近似によって中性子散乱プロファイルが再現することがわかっており、そこから擬スピン間の相互作用が求められている [59]。そこで求められた相互作用は

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij}^{\nu\mu} S_i^\nu S_j^\mu \quad (1.13)$$

とハミルトニアンを定義した場合、その相互作用  $\mathbf{J}_{ij}$  はたとえば

$$\mathbf{J}_{01} = \begin{pmatrix} J_2 & J_4 & J_4 \\ -J_4 & J_1 & J_3 \\ -J_4 & J_3 & J_1 \end{pmatrix} \quad (1.14)$$

と定義される。これは  $\mathbf{r}_0 = \frac{a}{8}(1, 1, 1)$  と  $\mathbf{r}_1 = \frac{a}{8}(1, -1, -1)$  と  $\mathbf{r}_2 = \frac{a}{8}(-1, 1, -1)$  と  $\mathbf{r}_3 = \frac{a}{8}(-1, -1, 1)$  にひとつの四面体の各サイトを配置して考慮された場合の  $\mathbf{r}_0$  と  $\mathbf{r}_1$  間の相互作用である。このとき各相互作用の大きさは

$$J_1 = -0.09 \pm 0.03 \text{ meV} \quad (1.15)$$

$$J_2 = -0.22 \pm 0.03 \text{ meV} \quad (1.16)$$

$$J_3 = -0.29 \pm 0.02 \text{ meV} \quad (1.17)$$

$$J_4 = 0.01 \pm 0.02 \text{ meV} \quad (1.18)$$

$$(1.19)$$

とされた。しかしこの相互作用の数値は低温非磁性の磁気相に対する解析 [59] と矛盾が存在し、さらなる詳細な研究が待たれる。また最近の研究においては低温磁気相は強磁性相と反強磁性相の境界付近に存在する量子性の強い相であるとの指摘もあり、当該物質の磁性を担う Yb 間の二体間の相互作用もまた非自明であり未解明である [64] このようにして  $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  の低温磁気相については今日に至っても活発な議論がなされており、より詳細な研究が待たれている。

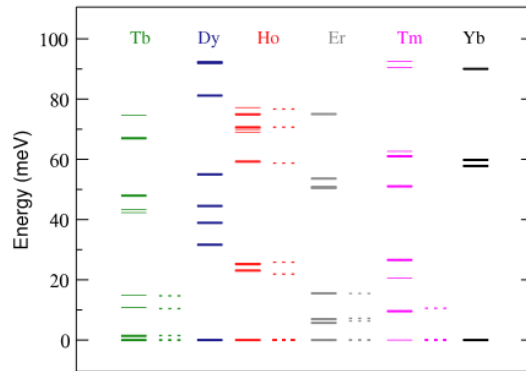


図 1.7 種々の希土類パイロクロア化合物  $R_2Ti_2O_7$  の結晶場エネルギー準位 [24, 55, 65–68]。点線が実験値を示し、細い実線と太い実線がそれぞれ計算によって得られた一重項状態のエネルギーと二重項状態のエネルギーを示す。

#### 1.6.4 まとめ

いくつかの Yb 化合物が擬スピン  $S = 1/2$  系として研究されてきた。それらは理論研究によって  $S = 1/2$  系に予想されていた磁気現象の実験的実証となった。しかし一般的に  $4f$  電子による擬スピン  $S = 1/2$  系の磁気相互作用の形式は自明でなく、 $3d$  電子系とは異なると考えられ実験的な実証研究が必須である。擬スピン  $S = 1/2$  系は結晶場基底状態の異方性によって誘起された強い異方性を持つと予想されており、より広範な擬スピン  $S = 1/2$  系の研究の舞台となり、また理論的なトイモデルの実験例となりうるだろう。そのためにも、磁気相互作用の詳細な研究が不可欠である。 $Ba_3Yb_2Zn_5O_{11}$  は  $T > 1.5$  K においては磁気クラスタ系であることが期待されている。少数系である磁気クラスタ系は無限系に比べ、磁気相互作用の詳細を探ることに都合が良い。

### 1.7 $Ba_3Yb_2Zn_5O_{11}$ の先行研究

最近、 $Yb^{3+}$  の擬スピン  $1/2$  ブリージングパイロクロア構造を持つ磁性体  $Ba_3Yb_2Zn_5O_{11}$  が発見された [36]。 $Ba_3Yb_2Zn_5O_{11}$  の  $Yb^{3+}$  ネットワークの模式図を図 1.8(a) に示す。小さな  $Yb_4$  正四面体の一边は  $3.3 \text{ \AA}$  であり、一方大きな  $Yb_4$  正四面体の一边は  $6.2 \text{ \AA}$  である。空間群は  $F\bar{4}3m$  であり正方対称を有する。磁性を担う  $Yb^{3+}$  イオン ( $4f^{13}, J = 7/2$ ) の周囲の酸素配位を図 1.8(b) に示す。

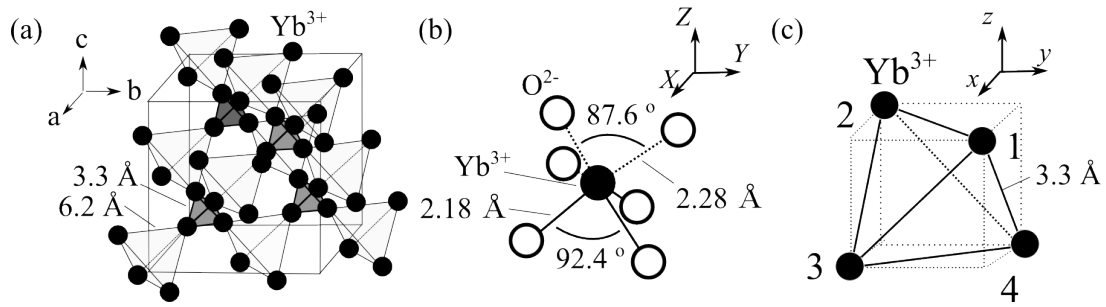


図 1.8  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  の結晶構造 (a)  $\text{Yb}^{3+}$  イオンのブリッジングパイロクロア格子。一辺の距離が  $3.3 \text{ \AA}$  と  $6.2 \text{ \AA}$  の正四面体が頂点を共有し連なる。(b)  $\text{YbO}_6$  局所構造。 $\text{Yb}^{3+}$  イオンに  $C_{3v}$  の点群の対称性で  $\text{O}^{2-}$  が配位する。ここで対称軸を  $Z$  軸としたローカル座標系を定義した。 $\hat{Z}$  は  $\text{Yb}_4$  四面体の中心から四面体頂点のそれぞれの  $\text{Yb}$  サイトに向く単位ベクトルである。(c) 一辺の距離が  $3.3 \text{ \AA}$  である  $\text{Yb}_4$  正四面体。図中に本文中で用いるグローバル座標系を示した。

に示す。当該物質の結晶場は歪んだ八面体であり  $C_{3v}$  の点群の対称性を有する。

木村らによって観測された磁化率の温度依存性を図 1.9 の黒点に示す。ここで  $300 > T > 0.4 \text{ K}$  の温度領域の比熱・磁化測定において相転移が観測されていない。ここで結晶場ハミルトニアンは

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{CEF}} = & (-2/3)B_4[O_4^0 - 20\sqrt{(2)}O_4^3] \\ & + (16/9)B_6[O_6^0 + 35\sqrt{(2)}/4O_6^3 + (77/8)O_6^6] \end{aligned} \quad (1.20)$$

である。ここで  $B_4$  と  $B_6$  は結晶場パラメータであり、 $O_m^n$  は Stevens 演算子である。 $B_n$  は実験的手法によって決定することが出来る。 $O_m^n$  は全演算子  $J$  を用いて現わすと

$$O_4^0 = [35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 25J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2] \quad (1.21)$$

$$O_6^0 = [231J_z^6 - 315J(J+1)J_z^4 + 735J_z^4 + 105J^2(J+1)^2J_z^2 - 525J(J+1)J_z^2 + 294J_z^2 - 5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+1)^2 - 60J(J+1)] \quad (1.22)$$

$$O_4^3 = 1/4[J_z(J_+^3 + J_-^3) + (J_+^3 + J_-^3)J_z] \quad (1.23)$$

$$O_6^3 = 1/4[(11J_z^3 - 3J_zJ(J+1) - 59J_z)(J_+^3 + J_-^3) + (J_+^3 + J_-^3)(11J_z^3 - 3J_zJ(J+1) - 59J_z)] \quad (1.24)$$

$$O_6^6 = 1/2[(J_x + iJ_y)^6 + (J_x - iJ_y)^6] \quad (1.25)$$

である。

また磁化率  $\chi_{CEF}$  の表式は

$$\chi_{CEF} = \frac{N_A g_j^2 \mu_B^2}{k_B \sum_n \exp(-E_n/T)} \left( \frac{\sum_n |\langle n | \mathbf{J} | n \rangle|^2 \exp(-E_n/T)}{T} + \frac{\sum_n \sum_{m \neq n} |\langle m | \mathbf{J} | n \rangle|^2 (\exp(-E_n/T) - \exp(-E_m/T))}{E_m - E_n} \right) \quad (1.26)$$

である。

$T > 30\text{K}$  の磁化率は cubic の対称性を有する結晶場ハミルトニアンでよく説明された。本来当該物質の結晶場は  $C_{3v}$  の点群の対称性へと歪んでいる。正方対称の結晶場ハミルトニアンによって実験結果が再現されたことは、対称性の低下による格子歪みの系へ与える影響は小さく結晶場基底状態が等方的であることを示唆するものである。結晶場基底状態は等方的なクラマース二重項であり、第一励起状態は固有エネルギーが 523 K の四重項であると報告された。励起エネルギーは十分に大きく、 $\text{Yb}^{3+}$  の擬スピン  $S = 1/2$  が低温磁性を担うとされた。

低温における比熱・磁性測定は擬スピン  $S = 1/2$  の正四面体スピクラスタのハイゼンベルグハミルトニアン

$$\mathcal{H}_{\text{spin}} = -J \sum_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (1.27)$$

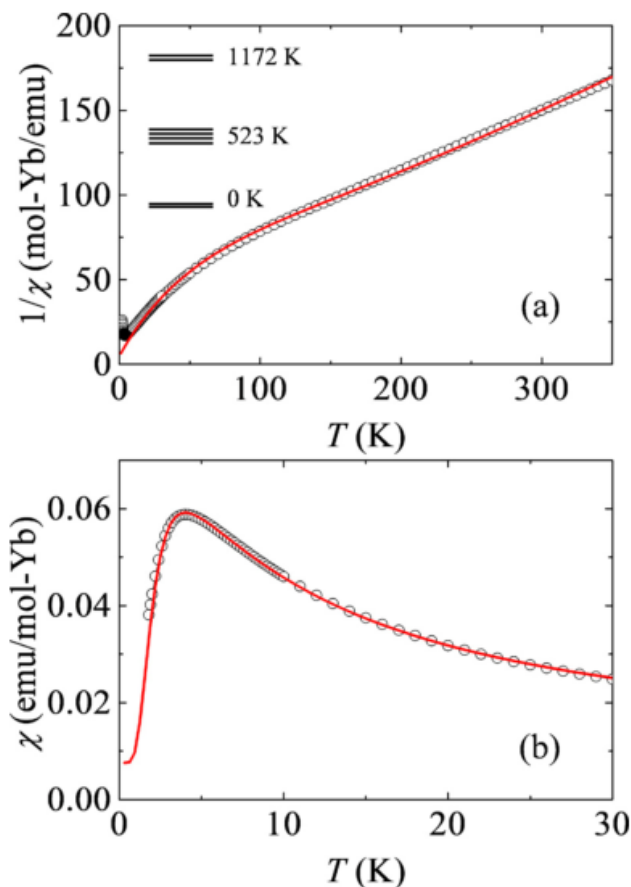


図 1.9  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  の磁性 (a)  $0 \text{ K} < T < 350 \text{ K}$  における逆磁化率 [69]。シンボルが実験値を示す。赤線は立方対称の CEF Hamiltonian によって計算されたものである。当該物質の高温磁性が計算によってよく再現されている。(b)  $T < 30 \text{ K}$  における磁化率 [69]。シンボルが実験値を示す。赤線は擬スピン  $1/2$  の Heisenberg Hamiltonian による計算である。当該物質の低温磁性が計算によってよく再現されている。

で記述される。ここで分配関数を  $Z$  とし気体定数を  $R$  としたとき Yb イオン 1 mol あたりのエネルギーの期待値  $E$  は

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (1.28)$$

であり、そのため比熱  $C$  は

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} \quad (1.29)$$

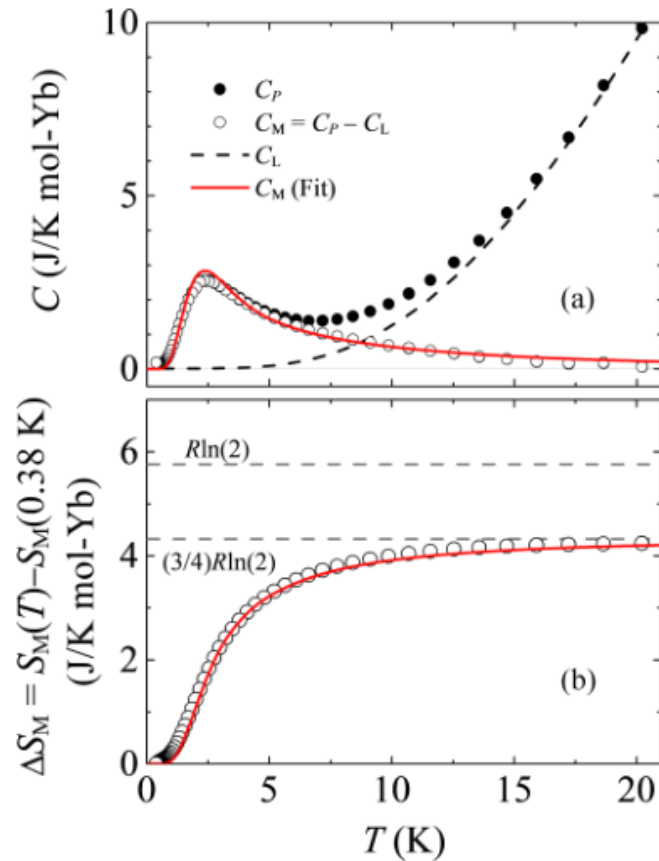


図 1.10 (a)  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  の比熱 [69]。シンボルが測定値であり、 $\text{Ba}_3\text{Lu}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  の比熱の測定値を参照にし磁気比熱のみを算出したものが白点である。赤線は擬スピン 1/2 の Heisenberg Hamiltonian による計算である。当該物質の低温比熱が計算によってよく再現されている。(b)  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  のエントロピー [69]。 $R$  は気体定数である。擬スピン 1/2 の 4 体系のエントロピーは  $R\ln(2)$  である。当該物質のエントロピーは 20 K 程度においてその値の 3/4 程度の値を持つ。

である。木村らによって観測された  $T < 30\text{K}$  の磁化率を図 1.9 のシンボルに、比熱の温度依存性を図 1.10 のシンボルに示す。 $J = -6.43(1)\text{ K}$  としたときの計算値をそれぞれの図の実線に示す。曲線の一致は良く当該物質の磁性は擬スピン  $S = 1/2$  正四面体のハイゼンベルグハミルトニアンで記述されることが示唆された。

以上のようにして当該物質の  $30\text{ K} > T$  における磁性は擬スピン  $S = 1/2$  の正四面体クラスターで記述されることが示唆されている。擬スピン  $S = 1/2$  を有する



Yb 系の磁気相互作用は非自明であり、単純な四面体系に対する研究はそこに迫るものであることが期待される。また  $S = 1/2$  の正四面体クラスタとして始めての実験的実証になり得るため四面体を基礎ユニットとする  $S = 1/2$  パイロクロア系に対する重要な参照物質と成り得る。また、 $T = 0.4$  K までは相転移が観測されていないが  $1$  K  $>$   $T >$   $0.4$  K においては磁気クラスタ系とは異なる比熱の振舞いが観測されており、 $S = 1/2$  ブリージングパイロクロア系が実現していることが期待される。

またここで、スピン系が正四面体のハイゼンベルグハミルトニアンを有するときの中性子散乱断面積の計算値について考える。このとき中性子散乱実験を用いて観測できる励起は中性子散乱現象の選択則から  $|S_{\text{total}} = 0\rangle \rightarrow |S_{\text{total}} = 1\rangle$  および  $|S_{\text{total}} = 1\rangle \rightarrow |S_{\text{total}} = 2\rangle$  の二通りのみである。またそれらの散乱強度は散乱の始状態の占有確率に比例するため絶対零度においては  $|S_{\text{total}} = 0\rangle \rightarrow |S_{\text{total}} = 1\rangle$  に対応する励起現象のみが観測される。中性子非弾性散乱プロファイルは図 1.11 のようになる。ここで四面体の一辺の長さ  $a$  は X 線散乱実験の結果から知られる図 1.8(c) に描かれた小さな四面体の一辺の長さと同様の  $a = 3.3$  Å とした。本計算においては温度は  $T = 1.5$  K、交換相互作用定数は  $J = -0.55$  meV とした。中性子非弾性散乱プロファイルには  $\hbar\omega = |J| = 0.55$  meV 近傍の一つの強いフラットな励起および  $\hbar\omega = |2J| = 1.1$  meV 近傍の一つの弱いフラットな励起が存在する。また中性子散乱強度の波数依存性について考えると  $Q = 1.3$  Å<sup>-1</sup> 程度に強度の最大値を有することが確認できる。これは四面体の一辺の長さ  $a$  に対応した量であり  $\sqrt{2\pi}/a$  程度である。

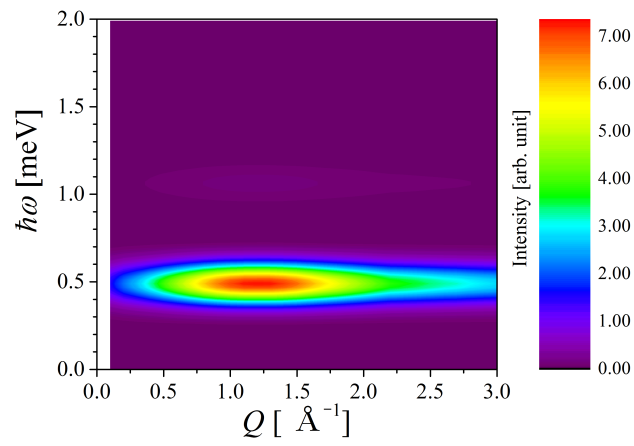


図 1.11 擬スピン  $S = 1/2$  四面体ハイゼンベルグスピン系の中性子散乱強度プロファイルの計算結果。計算手法は厳密対角化でありハミルトニアンは式 (1.1) である。また温度は  $T = 1.5$  K、交換相互作用定数は  $J = -0.55$  meV とした。

## 第2章

# 中性子散乱法

本研究においては主たる研究手法として中性子散乱法を用いている。本章では中性子散乱に関する基本的な知識と、用いた実験手法について紹介する。

### 2.1 散乱の基礎

中性子は質量  $1.675 \times 10^{-24}$  g, 電荷 0, スピン 1/2, 磁気モーメント  $\mu_n = -1.913\mu_N$  の粒子である。その特色としてまず第一に有限の電荷を持たないこと、そのため物質中の電子と相互作用せず物質内部への侵入することができる。散乱実験においてはこの特徴を利用し対象物質内部で起きる物理の情報を表面の効果に邪魔されずに得ている。またスピンを持ち有限の磁気モーメントを持つために中性子線を散乱実験の用いると系内部のスピン配列の情報を比較的容易に得ることができる。中性子線は原子炉や加速器を用いて生成される。物性実験でしばしば用いられるエネルギー領域は熱中性子や冷中性子の領域である。冷中性子は 0.1~10 meV 程度のエネルギー範囲、熱中性子は 5~100 meV 程度の範囲の中性子のことである。原子炉において得た中性子線の速度分布はこれらの範囲内においてはマクスウェル分布に近似することが可能である。中性子の質量を  $m$ 、 $k_B$  をボルツマン定数とし、単位体積単位時間内に  $v$  から  $v + dv$  の速度を持つ中性子の個数を  $\phi dv$  とする。

$$\phi(v) \propto v^3 \exp\left(-\frac{1}{2}mv^2/k_B T\right) \quad (2.1)$$

分布関数  $\phi$  は  $v$  においてピークトップを持つとする。ここで

$$v = \left( \frac{3k_B T}{m} \right)^{1/2} \quad (2.2)$$

$$E = \frac{1}{2} m v^2 \quad (2.3)$$

である。また、中性子粒子の持つエネルギーと温度は式 ( 2.4 ) により関連付けられる。

$$E = k_B T \quad (2.4)$$

速度が  $v$  の中性子粒子のドブロイ波長  $\lambda$  はプランク定数を  $h$  とすると

$$\lambda = \frac{h}{m v} \quad (2.5)$$

である。その波数  $k$  は

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.6)$$

となる。

本研究は中性子線を結晶試料に当てることにより散乱を起こし散乱断面積の測定を行うことによって結晶内部のエネルギー励起現象の理解を目指すものである。まず散乱実験の詳細にせまる前段階として各種物理量の定義の確認を行う。散乱実験において直接測定される物理量は特定の立体角にあるエネルギーある波数をもって特定の時間内に入射する中性子の個数である。これに対応する物理量が散乱断面積である。全散乱断面積  $\sigma_{\text{total}}$  とは単位時間内に系に散乱される中性子の個数を入射中性子流束  $\Phi$  (単位時間単位面積あたりの入射中性子の個数) で割った値である。

$$(\sigma_{\text{total}} \text{の次元}) = [\text{time}^{-1}] / [\text{area}^{-1}] [\text{time}^{-1}] \quad (2.7)$$

$$= [\text{area}] \quad (2.8)$$

そのため全散乱断面積は面積の次元を有している。次に微分散乱断面積  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  の定義を行う。この物理量はある立体角範囲  $d\Omega$  内に単位時間内に散乱される中性子流束を入射中性子流束  $\Phi$  と  $\Omega$  で割った物理量である。また部分微分散乱断面積  $\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'}$  という物理量もしばしば用いられる。この物理量はある立体角  $d\Omega$  内に入射してくる中性子のうちエネルギーを  $E'$  から  $E' + dE'$  のあいだの値を持つ中性子の個数を試料へ入射した中性子流束の個数と  $dE'$  と  $d\Omega$  で割った量である。以上の中

中性子散乱断面積と呼ばれる物理量を測定し中性子を散乱する系 (試料) の物理的特性を調べる手法が中性子散乱法である。

中性子を散乱する系の始状態を  $k$  終状態を  $k'$ 、中性子の始状態を  $\lambda$ 、終状態を  $\lambda'$  とする。単位時間あたりの状態  $k, \lambda$  から状態  $k', \lambda'$  への遷移の数を  $W_{k, \lambda \rightarrow k', \lambda'}$  とする。すると微分散乱断面積  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  の定義から

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\lambda \rightarrow \lambda'} = \frac{1}{\Phi} \frac{1}{d\Omega} \sum_{k' \text{ in } \Omega} W_{k, \lambda \rightarrow k', \lambda'} \quad (2.9)$$

であるが、これは Fermi の黄金律

$$\sum_{k' \text{ in } d\Omega} W_{k, \lambda \rightarrow k', \lambda'} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho_{k'} |\langle \mathbf{k}' \lambda' | V | \mathbf{k} \lambda \rangle| \quad (2.10)$$

について考えることにより系のハミルトニアンに従った式へすることが可能である。ここで  $\rho_{k'}$  は  $d\Omega$  内に存在する波数  $k'$  に対応する中性子の状態数である。

以下においては中性子が箱のなかにありその箱が  $Y$  の体積を持つと仮定する。このとき逆空間における単位胞の体積  $v_k$  は

$$v_k = \frac{(2\pi)^2}{Y} \quad (2.11)$$

波数  $k'$  を持つ中性子のエネルギーは

$$E' = \frac{\hbar^2}{2m} k'^2 \quad (2.12)$$

であるので

$$dE' = \frac{\hbar^2}{m} k' dk' \quad (2.13)$$

である。

また  $\rho_{k'}$  の定義と式 (2.11) から

$$\rho_{k'} dE' = \frac{1}{v_k} k'^2 dk' d\Omega \quad (2.14)$$

$$= \frac{Y}{(2\pi)^2} k'^2 dk' d\Omega \quad (2.15)$$

となる。また式 (2.13) を考慮すると

$$\rho_{k'} = \frac{Y}{(2\pi)^3} k' \frac{m}{\hbar^2} d\Omega \quad (2.16)$$

中性子が箱のなかにただ一つ存在した平面波だとするとその波動関数は

$$\phi_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{Y}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.17)$$

となる。

上記の波動関数を用いると式 (2.10) の行列要素  $\langle \mathbf{k}'\lambda' | V | \mathbf{k}\lambda \rangle$  は

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}'\lambda' | V | \mathbf{k}\lambda \rangle &= \int \phi_{\mathbf{k}'}^* \chi_{\lambda'}^* V \phi_{\mathbf{k}} \chi_{\lambda} d\mathbf{R} d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{Y} \int \exp(-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}) \chi_{\lambda'}^* V \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \chi_{\lambda} d\mathbf{R} d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.18)$$

入射中性子の流束  $\Phi$  は

$$\Phi = \frac{1}{Y} \frac{\hbar}{m} k \quad (2.19)$$

となる。

これまでの結果を式 (2.9) に代入することで

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\lambda \rightarrow \lambda'} = \frac{k'}{k} \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 |\langle \mathbf{k}'\lambda' | V | \mathbf{k}\lambda \rangle|^2 \quad (2.20)$$

が得られる。

また

$$E + E_{\lambda} = E' + E_{\lambda'} \quad (2.21)$$

より部分微分散乱断面積は

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right) = \frac{k'}{k} \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 |\langle \mathbf{k}'\lambda' | V | \mathbf{k}\lambda \rangle|^2 \delta(E_{\lambda} - E_{\lambda'} + E - E') \quad (2.22)$$

となる。

## 2.2 中性子磁気散乱

前項目の Fermi の黄金律から一般的に求めた中性子の部分微分散乱断面積を磁性体に当てはめそれによって散乱される中性子の部分微分散乱断面積を考えると

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_{\sigma\lambda \rightarrow \sigma'\lambda'} = (\gamma r_0^2)^2 \frac{k'}{k} |\langle \sigma'\lambda' | \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{P}_{\perp} | \sigma\lambda \rangle|^2 \delta(E_{\lambda} - E_{\lambda'} + \hbar\omega) \quad (2.23)$$

となる [70]。ここで電子質量を  $m_e$ 、素電荷を  $e$ 、光速を  $c$  としたとき、

$$r_0 = \frac{e^2}{m_e c^2} \quad (2.24)$$

である。また  $\gamma$  は磁気回転比、 $\sigma$  は中性子のパウリ演算子であり、 $\hbar\omega = E - E'$  である。演算子  $P_\perp$  は

$$P_\perp = \hat{Q} \times (P \times \hat{Q}) \quad (2.25)$$

$$P = -\frac{1}{2\mu_B} M(Q) \quad (2.26)$$

$$M(Q) = \int M(r) \exp(iQ \cdot r) dr \quad (2.27)$$

で定義される。 $M(r)$  は全磁化の演算子である。またここで

$$P_\perp = P - (P \cdot \hat{Q})\hat{Q} \quad (2.28)$$

なので

$$\begin{aligned} P_\perp^\dagger \cdot P_\perp &= \{P^\dagger - (P^\dagger \cdot \hat{Q})\hat{Q}\} \cdot \{P - (P \cdot \hat{Q})\hat{Q}\} \\ &= P^\dagger \cdot P - (P^\dagger \cdot \hat{Q})(P \cdot \hat{Q}) \\ &= \sum_{\alpha\beta} (\delta_{\alpha\beta} - \hat{Q}_\alpha \hat{Q}_\beta) P_\alpha^\dagger P_\beta \end{aligned} \quad (2.29)$$

である。式 (2.23) に目を移すと系の始状態全てについて状態の存在確率を含め考慮しなければならず、また系の終状態については有り得る状態全てについて考慮しなければならない。

まずある始状態の存在確率を  $p_\sigma$  とし

$$\sum_{\sigma\sigma'} p_\sigma |\langle \sigma' \lambda' | \sigma \cdot P_\perp | \sigma \lambda \rangle|^2 \quad (2.30)$$

を考慮する。ここで

$$\sigma \cdot P_\perp = \sigma_x P_x + \sigma_y P_y + \sigma_z P_z \quad (2.31)$$

中性子の座標と系の座標は互いに独立なので

$$\langle \sigma' \lambda' | \sigma_x P_{\perp x} | \sigma \lambda \rangle = \langle \sigma' | \sigma_x | \sigma \rangle \langle \lambda' | P_{\perp x} | \lambda \rangle \quad (2.32)$$

ここで

$$\sum_{\sigma} p_{\sigma} \langle \sigma | \sigma_x^2 | \sigma \rangle = 1 \quad (2.33)$$

$$\sum_{\sigma} p_{\sigma} \langle \sigma | \sigma_x \sigma_y | \sigma \rangle = 0 \quad (2.34)$$

であるから中性子散乱断面積の式は

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = (\gamma r_0)^2 \frac{k'}{k} \sum_{\lambda\lambda'} p_{\lambda} \sum_{\alpha} \langle \lambda | P_{\perp\alpha}^{\dagger} | \lambda' \rangle \langle \lambda' | P_{\perp\beta} | \lambda \rangle \delta(E_{\lambda} - E_{\lambda'} + \hbar\omega) \quad (2.35)$$

$$\begin{aligned} &= (\gamma r_0)^2 \frac{k'}{k} \sum_{\alpha\beta} \left( \delta_{\alpha\beta} - \hat{Q}_{\alpha} \hat{Q}_{\beta} \right) \\ &\quad \times \sum_{\lambda\lambda'} p_{\lambda} \langle \lambda | P_{\alpha}^{\dagger} | \lambda' \rangle \langle \lambda' | P_{\beta} | \lambda \rangle \delta(E_{\lambda} - E_{\lambda'} + \hbar\omega) \end{aligned} \quad (2.36)$$

となる [70]。

また磁気形状因子を

$$F_d(Q) = \int \rho_d(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.37)$$

と置け、軌道の寄与を無視できる場合には中性子散乱断面積の式は

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} &= (\gamma r_0)^2 \frac{k'}{k} \sum_{\alpha\beta} (\delta_{\alpha\beta} - \hat{Q}_{\alpha} \hat{Q}_{\beta}) \sum_{ld} \sum_{l'd'} F_d^*(Q) F_{d'}^*(Q) \\ &\quad \times \sum_{\lambda\lambda'} p_{\lambda} \langle \lambda | S_{l'd'}^{\alpha} \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{l'd'}) | \lambda' \rangle \langle \lambda' | S_{ld}^{\beta} \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{ld}) | \lambda \rangle \\ &\quad \times \delta(E_{\lambda} - E_{\lambda'} + \hbar\omega) \end{aligned} \quad (2.38)$$

である。ここで  $\rho_d$  は不対電子の密度を不対電子の数で割ったものである。ここで  $l$  はイオンの属す単位胞を示し、 $d$  は単位胞中のイオンを示す。 $\mathbf{R}_{ld}$  はイオンを指すベクトルである。また、本研究においては対象試料は粉末状であるため実際においては

$$\frac{1}{4\pi} \int d\Omega \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \quad (2.39)$$

のような形式の積分計算を実施したのちに実験値との比較を実施する。



## 2.3 飛行時間分解型分光器

中性子は有限の質量を有する物質である。ここで中性子線の速度  $v$ (km/sec.) は波長  $\lambda$  (Å) を用いると

$$v = 3.956 \frac{1}{\lambda} \quad (2.40)$$

である。また中性子のエネルギー  $E$  (meV) は

$$E = 5.227v^2 \quad (2.41)$$

と表せる。そのため中性子の速度を測定することが出来れば、飛来した中性子のエネルギーや波数を知ることが可能である。それを利用した測定手法が飛行時間分解型分光器 (Time of Flight 型分光器) である。

本研究では飛行時間分解型分光器を用いて中性子非弾性散乱の散乱強度を観測している。サンプルによって散乱される前後の中性子の波数ベクトルを観測することで、散乱を引き置こした遷移のエネルギー及び波数がわかる。また、中性子のエネルギーの選別方法は飛行時間分解法ではなく、Bragg の法則を利用しモノクロメータ (アナライザ) 結晶による方法もある。本研究で用いた分光器は HRC 分光器と PELICAN 分光器である。HRC 分光器は入射中性子のエネルギー ( $E_i$ )、散乱中性子のエネルギー ( $E_f$ ) を双方ともに飛行時間法によって選別している。PELICAN 分光器は  $E_i$  はアナライザ結晶によって選別し、 $E_f$  を飛行時間法によって選別する。また、両分光器ともに中性子の検出には  $^3\text{He}$  比例計数管による、二次元位置敏感検出器を用いる。以下では、分光器の詳細について記述する。

### 2.3.1 HRC 分光器

高分解能チョッパー分光器 (High Resolution Chopper Spectrometer, HRC) は Japan Proton Accelerator Research Complex (J-PARC) 内の物質・生命科学実験施設 (MLF) に設置された通常配置の飛行時間分解能型の中性子散乱分光器である [71, 72]。

### 加速器を中性子線源とした飛行時間分解型分光器

加速器を中性子線源とする分光器は水銀ターゲットへ加速器によって生成されたパルス陽子線を入射させた際に得られるパルス中性子線を利用する。生成されたパルス中性子は軽水や液体水素等の減速材によって研究に適したエネルギーにされた後に分光器へと導かれる。その後バックグラウンドチョッパーによって減速材で除去されない領域のエネルギーを持つ実験ではノイズ原因となる中性子線を除去する。次にパルス中性子線のバックグラウンドチョッパーからの飛行時間をチョッパーによって制限することで  $E_i$  を固定する。またその後に、時間分解が可能な検出器によってチョッパーからの飛行時間を調べることで  $E_f$  を決定する。また、散乱ベクトル  $Q$  は散乱角と散乱前後の中性子線のエネルギー変化から一意に求められる。

### HRC 分光器の特色

HRC 分光器は、J-PARC 内の加速器を中性子線源とし、MLF 内の BL 12 に設置された飛行時間分解型分光器であり、結晶中の磁気励起や格子振動等のエネルギー素励起の観測を高分解能で観測することを目的としてデザインされたものである。入射エネルギー  $E_i$  としては、2015 年現在 10 meV から 500 meV 程度が利用でき、また異なる  $E_i$  の同時測定が可能であるため、高効率な測定が可能である。高エネルギー実験が可能かつ高分解能な分光器であり、特に数 eV 領域の高エネルギー励起を観測すること及び低角度領域の散乱中性子線を精度良く計測することで低波数領域の励起現象を観測することを目指している。また、100meV 程度の領域の観測も可能であり、本研究においてはその程度のエネルギー領域で測定を実施した。

### HRC 分光器の詳細

以下に HRC 分光器に関する詳細な数値情報について記載する。エネルギー分解能は  $\delta E/E_i > 2.5\%$  程度である。入射中性子および散乱中性子はともに飛行時間分解法によってエネルギー及び波数が決定されている。エネルギー単色化のためのチョッパーにはフェルミチョッパーを用いる [73]。HRC の飛行時間ダイアグラムを図 2.1 に示す。中性子の減速材からフェルミチョッパーまでの距離は 15 m である。ここでフェルミチョッパーによって  $E_i$  が決定される。その間に存在する

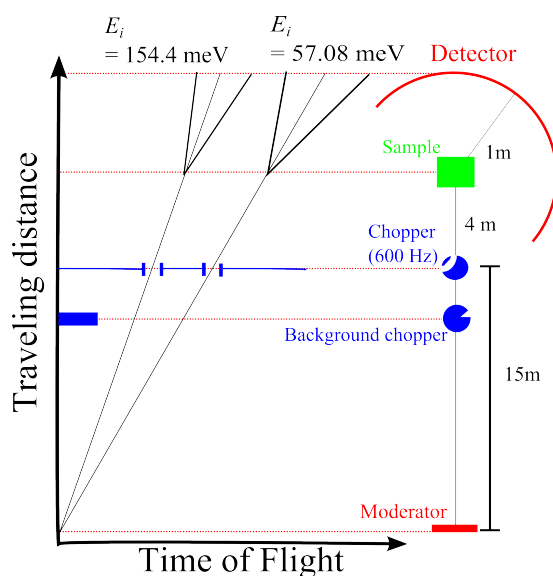


図 2.1 中性子散乱分光器 HRC の飛行時間ダイアグラム

バックグラウンドチョッパーによって速度の速い中性子線を除去している。フェルミチョッパーからサンプルまでの距離は 1 m であり、サンプルから検出器までの距離は 4 m である。検出器の散乱角  $2\theta$  は  $3^\circ < 2\theta < 40^\circ$  程度である。 $^3\text{He}$  による位置敏感検出器である。

### 2.3.2 PELICAN 分光器

PELICAN 分光器は Australian Nuclear Science and Technology Organisation (ANSTO) 内の研究用原子炉 Australia's Open Pool Australian Lightwater (OPAL) から得られる中性子線を利用する研究施設 Bragg Institute によって設置されたものである。また、原子炉を中性子線源とした通常配置の飛行時間分解型の分光器である [74,75]。

#### 原子炉を中性子線源とした飛行時間分解型分光器

原子炉を中性子線源とする飛行時間分解型分光器にまた存在する。原子炉で発生した白色中性子は、中性子ガイド管を通り分光器まで届いた後に、モノクロメータにより単色化される。その単色中性子線はチョッパーによってパルス化されたのちに試料によって散乱され、その後飛行時間法によって  $E_f$  を測定する。モノクロメータには Pyrolytic Graphite(以下 PG) が使われる。これは PG の格子定数を  $c$

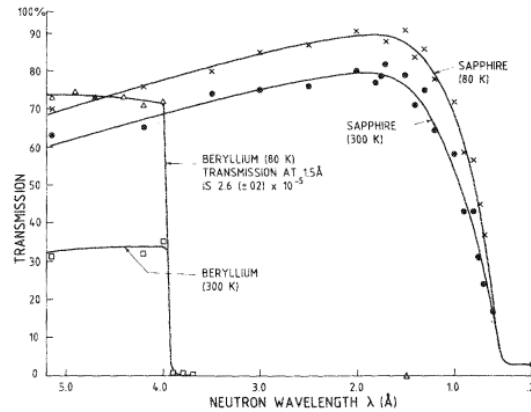


図 2.2 15.24cm のベリリウムフィルターと 10.16cm のサファイアフィルターの 300K と 80K における中性子の透過率 [76]

としたときの Bragg 反射の式

$$\frac{2\pi}{c} = 2k_i \sin \theta \quad (2.42)$$

に基づいて、(002)Bragg 反射を用いて中性子のエネルギーを選別する。しかしこの方法では  $\lambda/2, \lambda/3, \dots$  といった高調波も一緒に反射されてしまう。そこで、これを減らすためにフィルターを用いる。フィルターには特定のエネルギーに対する透過率は高いが、それ以外のエネルギーに対する透過率は低いものが用いられる。図 2.2 にベリリウムフィルターとサファイアフィルターの中性子の透過率を示す。この種の分光器では以上の手段で  $E_i$  を固定する。またチョッパーの位置はサンプルの上流である。チョッパーからの飛行時間を測定することで  $E_f$  を決定している。

### PELICAN 分光器の特色

PELICAN 分光器は原子炉 OPAL を中性子線源とする。冷中性子ガイド CG1 に設置されている。エネルギー分解能が良いため、比較的低エネルギーの励起現象を追うことに適した、中性子非弾性/準弾性散乱用の分光器である。観測対象としては低エネルギーに広がる結晶場励起やフォノン励起、磁気励起等が装置性能と合致している。

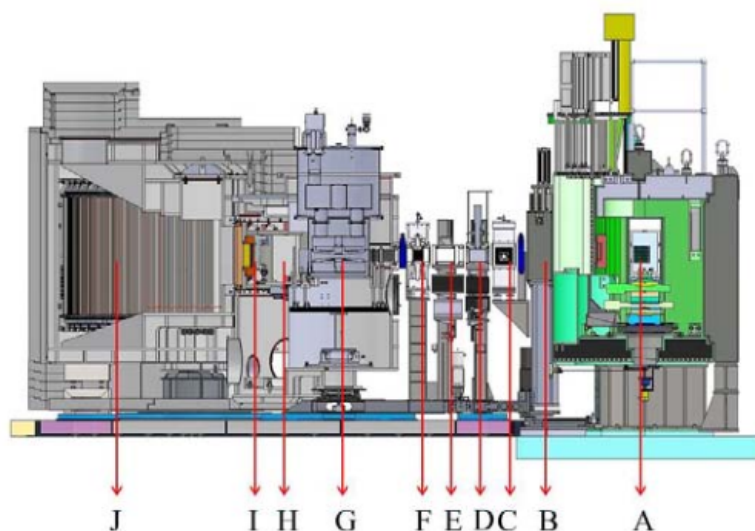


図 2.3 PELICAN 分光器の概要図 [74]。A、モノクロメーター。B、サンプルシャッター。C、フェルミチョッパー。D、ベリリウムフィルター。E、ポラライザ、スピNFLリッパー。F、フェルミチョッパー。G、サンプル空間。H、コリメーター。I、バルブ。J、 $^3\text{He}$  位置敏感検出器。

### PELICAN 分光器の詳細

図 2.3 に PELICAN 分光器に概要を示す。モノクロメータは PG 結晶であり、 $E_f$  決定のためのチョッパーはフェルミチョッパーを利用している。偏極中性子散乱実験や磁場印加実験が実施可能であるが、本研究では非偏極ゼロ磁場環境において実験を実施した。入射される中性子線のビームサイズは  $50 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$  程度である。また、PG のモザイクは  $0.5$  度程度である。測定可能な  $E_i$  は  $2.1 \text{ meV} \sim 14.2 \text{ meV}$  であり、本装置のエネルギー分解能は  $\delta E/E_i > 2.5\%$  のため、 $50 \mu\text{eV} \sim 350 \mu\text{eV}$  程度である。測定可能波数は  $Q = 0.08 \sim 4.5 \text{ \AA}^{-1}$ 、分解能は  $\delta Q = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$  程度である。検出器は  $^3\text{He}$  による位置敏感検出器であり、サンプルから  $2.5 \text{ m}$  の場所に置かれている。その散乱角  $2\theta$  は  $10^\circ < 2\theta < 125^\circ$  程度であるため、実際には測定するエネルギー範囲と波数範囲はそれぞれの実験条件により変化する。

## 第3章

# 目的

本研究は  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  の磁気状態の決定を目的とした。当該物質は  $\text{Yb}^{3+}$  イオンがブリージングパイロクロア格子を形成している。また比熱・磁化率測定の結果から、 $30\text{ K} > T > 1.5\text{ K}$  の領域においては磁気クラスタの擬スピン  $S = 1/2$  ハイゼンベルグハミルトニアンで磁性が記述されることが示唆されている [69]。そのため当該物質は以下の特徴を持つ。

- $S = 1/2$  の正四面体スピクラスタの実現の候補物質である。
- $S = 1/2$  ブリージングパイロクロアスピン系のはじめての実験的研究例となり得る。

そこで我々は粉末中性子非弾性散乱法を用いて当該物質の詳細な結晶場ハミルトニアン、結晶場基底状態、および低温磁性を記述する擬スピン  $S = 1/2$  のハミルトニアンとその基底状態の理解を目指した。実施した実験は第一に、 $\text{Yb}^{3+}$  の  $J$  多重項の結晶場分裂の観測および結晶場基底状態の決定を目的とした高エネルギー領域の実験、第二に、 $\text{Yb}^{3+}$  イオン間の相互作用と磁気基底状態の探索を目的とした低エネルギー領域の実験の二通りである。またそれぞれの実験の結果の解析として結晶場ハミルトニアンと低エネルギーの磁気ハミルトニアンの探索を実施した。また大阪大学基礎工学研究科木村研究室木村氏によって測定された低温磁化曲線および、大阪大学基礎工学研究科木村研究室木村氏、物性研究所中辻研究室松本氏らによって測定されたゼロ磁場下の極低温比熱の温度依存性と、本研究で実施した中性子散乱実験によって得られた結果とを互いに比較することでより詳細な磁性の議論を実施した。これらから、 $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  の低エネルギー物理を解明することを

目指した。

## 第4章

# 結晶場励起

この章では当該物質の結晶場準位間のエネルギー励起に対応した散乱を観測し、詳細な結晶場ハミルトニアンを決定するために実施した中性子非弾性散乱研究について記述する。ブリージングパイロクロア格子物質  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  は  $\text{Yb}^{3+}$  イオン ( $4f^{13}$ ) に磁気モーメントが局在している。 $\text{Yb}^{3+}$  は  $C_{3v}$  の対称性を持つ歪んだ酸素八面体配位中にあるため、 $J$  多重項は4つのクラマース二重項に分裂することが予想される。そこで、本章では、最新のチョッパー分光器を用いて 120 meV 程度までの幅広いエネルギー領域での  $\text{Yb}^{3+}$  イオンの結晶場励起の観測を行う。第一励起エネルギーの測定により、基底二重項を自由度とする擬スピン  $S = 1/2$  の記述が可能な温度領域を見積もることが出来る。さらに基底波動関数の決定により、擬スピンの異方性を見積もることが出来る。これらの情報は  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  の低エネルギー物理を、ブリージングパイロクロアスピン系として理解する上で不可欠な情報となる。

### 4.1 実験方法

$\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  の粉末試料に対して J-PARC に設置された HRC 分光器で中性子非弾性散乱実験を行った。HRC 分光器は 100meV 程度の結晶場励起の観測が可能な  $E_i$  固定の通常配置の飛行時間分解型分光器である。試料は固相反応法で作成された 17.7 g の粉末試料を用いた。試料は、大阪大学基礎工学研究科木村研究室木村氏から提供を受けた。

HRC 分光器における測定条件は以下の通りである。入射エネルギー  $E_i =$



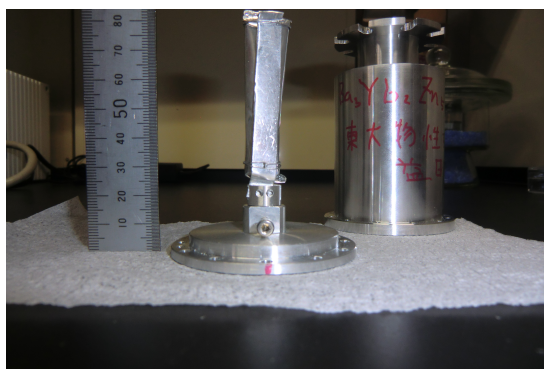


図 4.1 HRC 実験において仕様した試料缶の写真。

154.4 meV の中性子を用い結晶場励起の観測を目的として高エネルギー領域の測定を行った。測定温度は 3 K, 200 K, 300 K である。弾性散乱条件下における装置分解能は半値全幅で  $\Delta\hbar\omega = 5.51$  meV であった。 $^4\text{He}$  循環型冷凍機を用い測定温度点は 3 K, 200 K 300 K、入射中性子のエネルギーは  $E_i = 154.4$  meV である。弾性散乱条件下における装置分解能は半値全幅で  $\Delta\hbar\omega = 5.51$  meV ( $T = 3$  K) であった。ISIS に敷設された同型分光器 MARI を用いて補足的な実験を実施した。測定温度領域は  $T = 5$  K、入射エネルギーは  $E_i = 150$  meV とした。このとき弾性散乱位置における装置分解能は半値全幅で  $\Delta\hbar\omega = 7.60$  meV であった。

## 4.2 実験結果

HRC 分光器で得られた  $T = 3$  K, 200 K, 300 K における中性子非弾性散乱スペクトルを図 4.2(a), (b), (c) に示す。20 meV  $< \hbar\omega < 80$  meV の領域に観測された 3 本のフラットな励起を図中の矢印で示した。それぞれの測定温度で励起エネルギーの変化はない。また温度上昇に伴って強度が減少していることがわかる。 $\hbar\omega < 40$  meV の領域に 3 本のフラットな励起とは別の、波数の増加に従って散乱強度が増す励起が存在する。これはフォノン励起による散乱だと思われる。

図 4.3 に 3 つのフラットな励起の強度の波数依存性を示す。それぞれ  $\hbar\omega = 32 \sim 44$  meV,  $\hbar\omega = 44 \sim 64$  meV,  $\hbar\omega = 64 \sim 72$  meV のエネルギー範囲で積算し  $0.5 \text{ \AA}^{-1}$  毎にプロットした。波数範囲の積算範囲は  $\pm 0.25 \text{ \AA}^{-1}$  である。Yb<sup>3+</sup> の磁気形状因子を図中の実線で示す。いずれの励起も、 $Q$  の増大とともに単調減少を示し、Yb<sup>3+</sup> イオンの磁気形状因子によく従う。このことは、これらの励起が

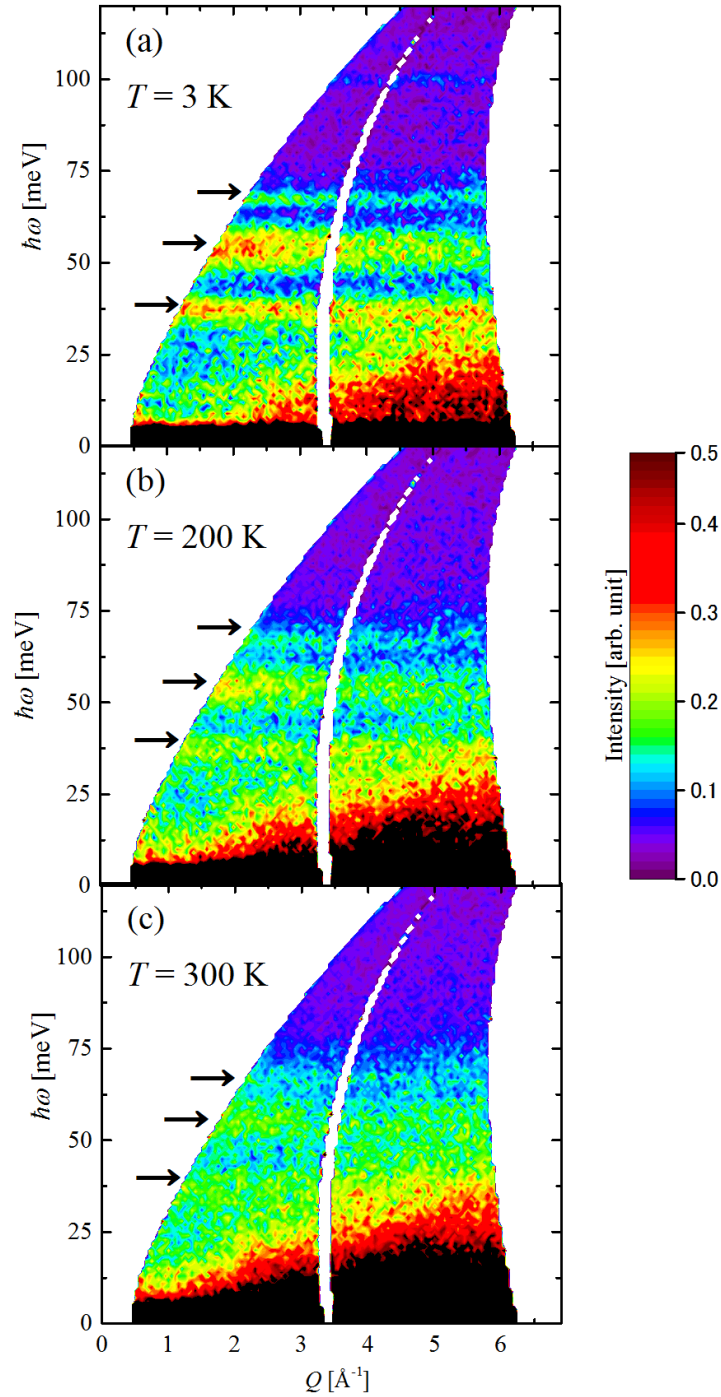


図 4.2 HRC 分光器を用いて  $E_i = 154$  meV の条件で測定した  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  粉末試料の中性子非弾性散乱スペクトル。 $\hbar\omega = 38.2$  meV,  $55.0$  meV,  $68.3$  meV に観測された温度上昇に従って強度が減少するフラットな励起に矢印を付す。測定温度はそれぞれ (a) $T = 3\text{K}$  (b) $T = 200\text{K}$  (c) $T = 300\text{K}$  である。

$\text{Yb}^{3+}$  イオン起源の磁気的な励起であることを示す。

図 4.3(a),(b),(c) の黒点は各温度における図 4.2 で得られた中性子散乱強度を  $Q = 2.8 \sim 3.2 \text{ \AA}^{-1}$  の領域で積算して得られた一次元エネルギーカットである。フォノンの温度因子を仮定したバックグラウンドを差し引いた。3本のピークの散乱強度は温度上昇につれて減少する。これは温度上昇に伴う結晶場基底状態の占有率の減少に従って散乱強度が減少していると考えられ、観測された3本の非分散なエネルギー励起が結晶場励起であることを示す。以上の散乱強度の波数依存性と温度依存性は  $20 \text{ meV} < \hbar\omega < 80 \text{ meV}$  の領域に観測された3本のフラットな励起が結晶場基底状態と励起状態間の励起によるものであることを意味する。

結晶場のエネルギースケールを見積もるために、図 4.4 (a) をガウス関数でフィットした。三本のピークのエネルギー中心は  $\hbar\omega = 38.2 \text{ meV}, 55.0 \text{ meV}, 68.3 \text{ meV}$ 、半値全幅は低エネルギー側からそれぞれ  $\Delta\hbar\omega = 5.12 \text{ meV}, 9.41 \text{ meV}, 2.99 \text{ meV}$  であった。 $\hbar\omega = 55.0 \text{ meV}$  における半値全幅は弾性散乱のもの  $\Delta\hbar\omega = 5.51 \text{ meV}$  に比べブロードである。これは系の対称性の低下や、結晶場励起とフォノン励起間に相互作用が存在することを示唆する [77,78]。また、図 4.4 (b), (c) ではよりブロードなガウス関数によってフィットされるが、これは高温領域ではマルチフォノンとの相互作用の影響が大きいと思われる。

また、図 4.5 に ISIS に設置された分光器 MARI を予備的に用いて測定した  $T = 5 \text{ K}$  における中性子非弾性散乱スペクトルを示す。結晶場励起を示す3本のピークの散乱位置や散乱強度は HRC における測定と矛盾はない。また HRC において  $\hbar\omega \sim 100 \text{ meV}$  近傍に測定された励起は MARI においては観測されておらず、試料由来のものではないことがわかった。また高波数領域においてフォノン励起が観測されている。 $\hbar\omega = 50 \text{ meV}$ 、 $\hbar\omega = 75 \text{ meV}$  近傍において  $Q > 10 \text{ \AA}^{-1}$  では  $Q$  の増大と共に強度の増大する励起が観測されている。このふるまいは  $\text{Yb}^{3+}$  イオンの磁気形状因子では説明できない。したがって HRC の実験では観測されなかったが、結晶場励起のエネルギー領域ではフォノンが存在することがわかる。

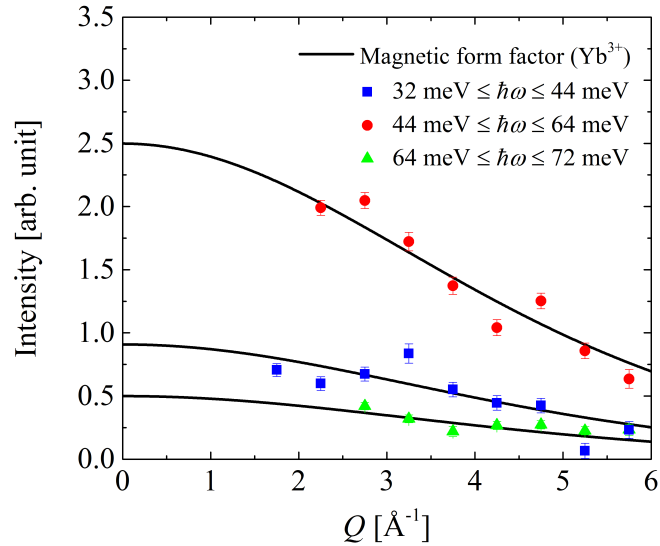


図 4.3 中性子散乱強度の一次元波数カット。点が HRC 分光器で  $T = 5\text{K}$  で得られた中性子散乱強度を  $\hbar\omega = 32 \sim 44\text{meV}$ ,  $\hbar\omega = 44 \sim 64\text{meV}$ ,  $\hbar\omega = 64 \sim 72\text{meV}$  の範囲で積算した値である。それぞれ線形のバックグラウンドを用いた。実線は  $\text{Yb}^{3+}$  の磁気形状因子を示す [79]

## 4.3 解析

### 4.3.1 結晶場ハミルトニアン

今回の非弾性中性子散乱実験で観測された結晶場準位、磁化・比熱測定から予測された当該物質の結晶場準位、また他の  $\text{Yb}^{3+}$  を含む酸化物の結晶場準位のエネルギーダイアグラムを図 4.6 (a) に示す。本実験によって観測された  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  が結晶場励起は 3 本であることを反映し、図中左端で 4 つの準位が記されている。これは図中二列目に記された磁化・比熱測定による結晶場ダイアグラムと反している。このダイアグラムは簡単のため配位子の対称性を立方対称として見積もられたものである。これに対し、 $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  のダイアグラムは配位子が立方対称から歪み、三回対称性が残っている化合物  $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  や  $\text{YbBa}_3\text{Cu}_3\text{O}_7$  のエネルギーダイアグラムと類似している。中性子非弾性散乱は、配位子の立方対称性からの低下を検出する程度に敏感な実験プローブであることから、データ解析においては配位子の正しい対称性を反映したハミルトニアンを用いる必要がある。当該物質においては  $\text{Yb}^{3+}$  イオンは  $C_{3v}$  の点群の対称性を有する結晶場中にあり、結晶場

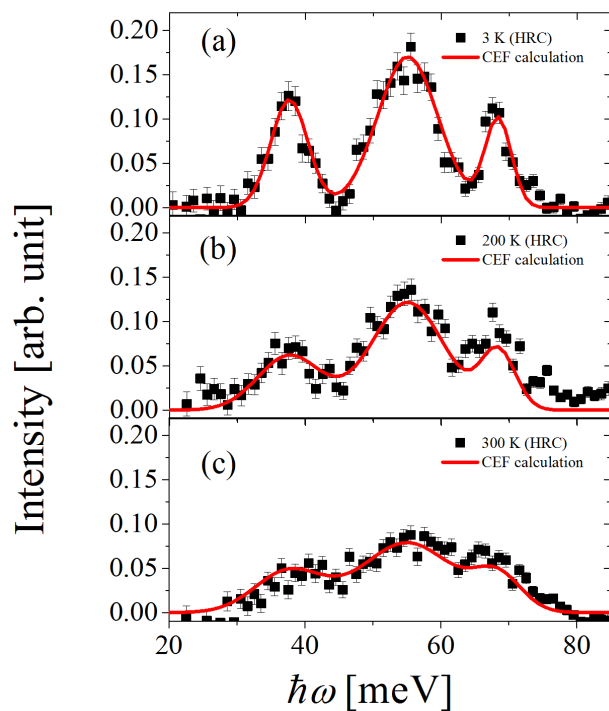


図 4.4 各温度の一次元エネルギーカットの温度変化。各黒点は中性子散乱強度を  $Q = 2.8 \sim 3.2 \text{ \AA}^{-1}$  の領域で積算した値である。赤い実線が式 4.1 のハミルトニアンと結晶場パラメータが Table 4.1 の一行目の値である場合の中性子散乱強度をガウシアンで畳み込んだ値である。それぞれフォノンの温度因子に従うバックグラウンドを差し引いた。

準位は基底状態を含め 4 準位存在すると期待される。本実験では全ての結晶場準位が観測されたと考えられる。

ここで、期待される  $\text{Yb}^{3+}$  の CEF Hamiltonian は

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{CEF}} = & B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^3 O_4^3 \\ & + B_6^0 O_6^0 + B_6^3 O_6^3 + B_6^6 O_6^6 \end{aligned} \quad (4.1)$$

である [80,81]。  $B_m^n$  と  $O_m^n$  はそれぞれ結晶場パラメータ及び Stevens' operators である。

結晶場励起による中性子散乱強度は式 (2.36) 中の  $\mathbf{P}$  を双極子近似

$$\mathbf{P} = \frac{1}{2} g_J F(Q) \mathbf{J} \quad (4.2)$$

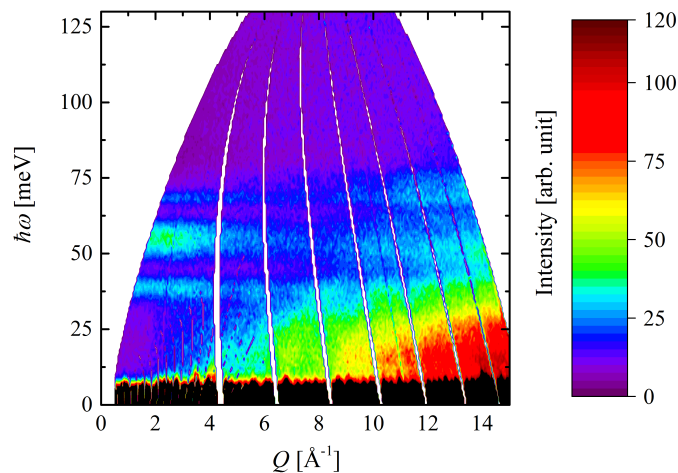


図 4.5 MARI 分光器を用いて  $E_i = 150\text{meV}$  の条件で測定した  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  粉末試料の中性子非弾性散乱スペクトル。測定温度は  $T = 5\text{ K}$  である。

で置きかえると

$$I_{\text{calc}}(\mathbf{Q}, \hbar\omega) = (\gamma r_0)^2 g_J^2 \frac{Q'}{Q} \sum_{\alpha, \beta=x, y, z} (\delta_{\alpha\beta} - \hat{Q}_\alpha \hat{Q}_\beta) F^2(Q) \times p_\lambda \langle \lambda | J_\alpha | \lambda' \rangle \langle \lambda' | J_\beta | \lambda \rangle \delta(\hbar\omega - E_{\lambda'} + E_\lambda) \quad (4.3)$$

である [82]。ここでランダウの  $g$  因子を  $g_J$ 、散乱ベクトルを  $\mathbf{Q}$ 、規格化された散乱ベクトルを  $\hat{\mathbf{Q}}$  とした。結晶場励起における始状態を  $|\lambda\rangle$ 、終状態を  $|\lambda'\rangle$  とし、始状態の占有率を  $p_\lambda$  とした。磁性イオンの磁気形状因子を  $F(Q)$  とし、ここでは近似的に散乱波数の絶対値の関数としている。また  $r_0$  は

$$r_0 = \frac{e^2}{m_e c^2} \quad (4.4)$$

で表わされる定数であり、 $\gamma r_0 = -0.54 \times 10^{-12}\text{ cm}$  である。ここで  $\gamma$  は磁気回転比、 $e$  は素電荷、 $m_e$  は電子の質量、 $c$  は光速である。本実験においては粉末試料を用いているため

$$I_{\text{calc}}^{\text{powder}}(Q, \hbar\omega) = \int d\Omega I_{\text{calc}}(\mathbf{Q}, \hbar\omega), \quad (4.5)$$

を用いて散乱ベクトルの全方位について積分することで実験結果との比較を行った。ここで  $d\Omega$  は微小立体角を表わす。

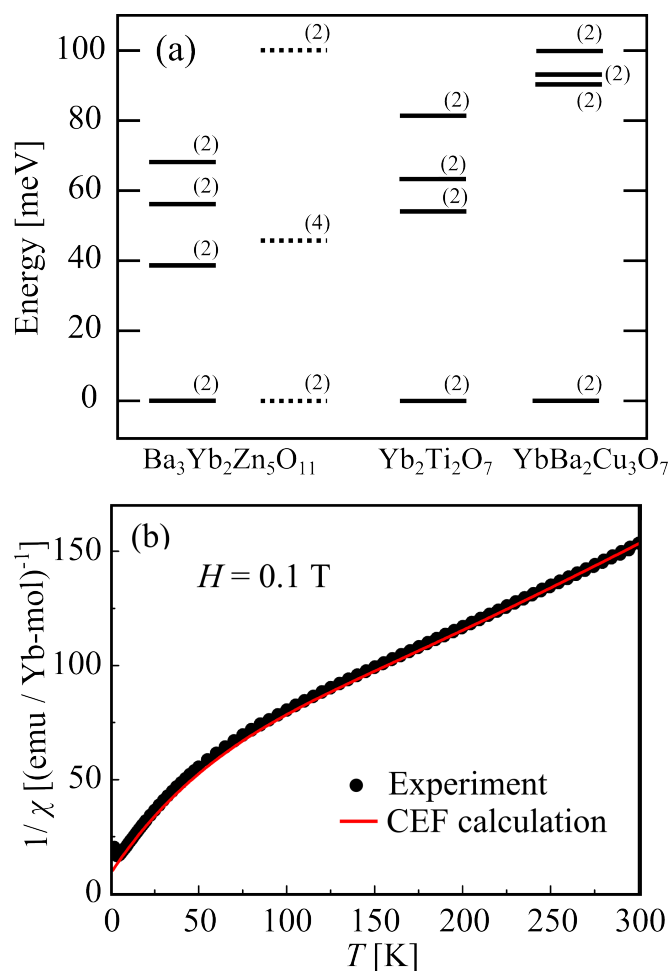


図 4.6 点は  $H = 0.1$  T のときの帯磁率の実験値である。式 (4.1) のハミルトニアンと結晶場パラメータが表 4.1 の一行目の値である場合の帯磁率の計算値を実線で示す。

### 4.3.2 解析方法

図 4.4 に表された  $2.8 \text{ \AA}^{-1} < Q < 3.2 \text{ \AA}^{-1}$  の領域で積算した中性子散乱強度のエネルギー依存性に対して、式 (4.5) で示された中性子散乱強度による非線形フィッティングを実施することで結晶場パラメータ  $B_n^m$  を決定した。まず第一に、図 4.4 の  $T = 3$  K のデータ点に対して半値全幅を自由パラメータとしたガウス関数を用いて Levenberg-Marquart 法による非線形最小 2 乗フィッティングを行なった。そして得られた 3 点のエネルギー位置と散乱強度、合わせて 6 個の値を解と

して遺伝的アルゴリズムを用いて 6 個の結晶場パラメータ  $B_n^m$  を決定した [83]。また、補助的なデータとして図 4.6 (b) の実線で示す磁化率を参照した。これは SQUID 素子を利用した Quantum Design 社の磁性測定装置 MPMS を用いて室温から 1.8K まで測定したものである。測定磁場は 0.1 T である。通常用いられる Levenberg-Marquadt 法による解析は困難であり、遺伝的アルゴリズムを用いる必要があった。以下では用いた非線形最小 2 乗アルゴリズムについて解説する。

### 最小二乗法

ある実験値

$$\mathbf{y} = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

とそれに対応するある計算値

$$\mathbf{f} = \begin{pmatrix} f_1(\mathbf{x}) \\ f_2(\mathbf{x}) \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (4.7)$$

が存在するときに重み  $\omega_i$  付き残差二乗和

$$\chi^2 = \sum_i \omega_i [y_i - f_i(\mathbf{x})]^2 \quad (4.8)$$

を定義しそれが最小となる  $\mathbf{x}$  を探索することを目的とする手法を最小二乗法と呼ぶ [84]。計算機を用いて行う方法としてはいくつかのアルゴリズムが提案されており関数の特性に従い選択して用いることができる。本研究に際しては  $\mathbf{y}$  が中性子散乱実験によって得られた散乱プロファイルであり、 $\mathbf{f}$  は計算により得られた中性子散乱断面積である。 $\mathbf{x}$  はハミルトニアンを決定する際のパラメータである。それらはベクトル形式で書かれるので以降、パラメータベクトルと呼ぶ。

### 用いたアルゴリズム

解析に用いたものは

- Levenberg-Marquardt 法 [84]
- 遺伝的アルゴリズム [83, 85]



の二通りの非線形最小二乗アルゴリズムである。本解析においては最初期、マクロ物性から得られたパラメータベクトルの近傍にあるパラメータを用いて中性子散乱断面積の計算が可能であると仮定して解析を行った。そのため高速な二次収束アルゴリズムである Levenberg-Marquadt 法を結晶場パラメータを決定するために用いた。

### 最急降下法

Levenberg-Marquadt 法の説明の前に、前提となる二種の最小二乗アルゴリズムについての説明を行なう。この項目では最急降下法について考える [84]。最急降下法は多次元関数  $f(\mathbf{x})$  に対してその導関数のみを用いて極小値を探索するアルゴリズムである。このアルゴリズムはもっとも単純な最小二乗法のアルゴリズムである。これは、反復の各回において  $\chi^2$  の減少が局所的に最大となる方向にそって探索する方法である。 $\mathbf{x}$  から方向  $\delta\mathbf{d}$  だけ動いたとき  $\chi^2$  の変化は

$$\chi^2(\mathbf{x} + \delta\mathbf{d}) = \chi^2(\mathbf{x}) + \delta \left( \sum_j d_j \frac{\partial \chi^2}{\partial x_j} \right) + O(\delta^2) \quad (4.9)$$

である。

よって、方向ベクトル  $\mathbf{d}$  を最急降下方向  $\mathbf{g}$

$$d_j = g_j \equiv -\frac{\partial \chi^2}{\partial x_j} \quad (4.10)$$

にとれば距離当りもっとも大きく  $\chi^2$  が減少する。したがって、反復の各回において、出発値  $\mathbf{x}^{(k)}$  において  $\chi^2$  の偏微分を計算して最急降下方向  $\mathbf{g}$  を求め、 $\mathbf{x}^{(k)}$  から方向  $\mathbf{g}$  の直線上に極小点を探し  $\mathbf{x}^{(k+1)}$  とする。最急降下法は一見もっともらしく思えるが一般的に最良の手法ではない。それは最急降下方向  $\mathbf{g}$  は、局所的には最良の方向であるが、大局的にはよい方向ではない可能性があるためである。

### Gauss-Newton 法

Levenberg-Marquadt 法の前提となるもう一方のアルゴリズムである Gauss-Newton 法について説明する [84]。これは Newton 法の改良版であるためまず Newton 法について記す。

$\chi^2$  が  $\mathbf{x} = \mathbf{x}'$  で極小値を取れば

$$\left. \frac{\partial \chi^2}{\partial x_j} \right|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}'} = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, m) \quad (4.11)$$

を満たす。この点を  $\chi^2$  の停留点とよぶ。

非線形方程式を解く方法として本項目の題目となっている Gauss-Newton 法やそのもととなった Newton 法、Levenberg-Marquadt 法が知られている。Newton 法を式 (4.11) に適用すると、k 番目の近似値  $\mathbf{x}^{(k)}$  に対し

$$\sum_{k=1}^m \frac{\partial^2 \chi^2}{\partial x_j \partial x_k} \Delta x_k = -\frac{\partial \chi^2}{\partial x_j} \quad (4.12)$$

を  $\Delta \mathbf{x}$  について解くことにより、次の値

$$\mathbf{x}^{(k+1)} = \mathbf{x}^{(k)} + \Delta \mathbf{x} \quad (4.13)$$

が得られる。 $\Delta \mathbf{x}$  を修正ベクトルと呼ぶ。ここで式 (4.8) を代入すれば

$$-\frac{\partial \chi^2}{\partial x_j} = 2 \sum_i \frac{\partial f_i}{\partial x_j} \omega_i [y_i - f_i(\mathbf{x})] \quad (4.14)$$

$$\frac{\partial^2 \chi^2}{\partial x_j \partial x_i} = 2 \sum_i \left[ \frac{\partial f_i}{\partial x_j} \omega_i \frac{f_i}{x_k} - \frac{\partial^2 f_i}{\partial x_j \partial x_k} \omega_i \{y_i - f_i(\mathbf{x})\} \right] \quad (4.15)$$

となる。式 (4.15) を、 $m \times m$  行列とみて、ヘシアン行列 (Hessian) と呼ぶ。Newton 法は、ヘシアン行列が極小点付近で正定値 (全ての固有値が正) である場合、パラメータベクトル  $\mathbf{x}'$  の近傍から出発すれば二次収束する。すなわち、この反復法はよい近似値を初期値に選べば収束が非常に早い。

次に Gauss-Newton 法について述べる。Newton 法に対して式 (4.15) の右辺第 2 項を無視して式 (4.12) を解く方法を、Gauss-Newton 法という。この方法は、残差  $(\mathbf{y} - \mathbf{f}(\mathbf{x}))$  が小さいときや  $\mathbf{f}$  の 2 階微分が線形に近いときには有効である。ただし、残差が真の値に対して 0 にならない限りは厳密には二次収束性を持たない。1 階偏微分をヤコビアン  $\mathbf{A}$

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_m}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial f_m}{\partial x_n} \end{pmatrix} \quad (4.16)$$

と重み行列  $\mathbf{W}$

$$\mathbf{W} = \begin{pmatrix} \omega_1 & & & 0 \\ & \omega_2 & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \omega_n \end{pmatrix} \quad (4.17)$$

で表わせば 2 階微分を無視した式 (4.12) は

$$(\mathbf{A}^T \mathbf{W} \mathbf{A}) \Delta \mathbf{x} = \mathbf{A}^T \mathbf{W} (\mathbf{y} - \mathbf{f}(\mathbf{x})) \quad (4.18)$$

のように書ける。以下では  $\mathbf{W}^{1/2} \mathbf{A}$  を  $\mathbf{A}$ 、 $\mathbf{W}^{1/2} \mathbf{y}$  を  $\mathbf{y}$ 、 $\mathbf{W}^{1/2} \mathbf{f}(\mathbf{x})$  を  $\mathbf{f}(\mathbf{x})$  と記し、重み行列を消去した形を用いる。したがって式 (4.18) は

$$\mathbf{A}^T \mathbf{A} \Delta \mathbf{x} = \mathbf{A}^T (\mathbf{y} - \mathbf{f}(\mathbf{x})) = \mathbf{A}^T \mathbf{v} \equiv \mathbf{b} \quad (4.19)$$

となる。ここで  $\mathbf{y} - \mathbf{f}(\mathbf{x}) = \mathbf{v}$  とした。

#### Levenberg-Marquadt 法

Levenberg-Marquadt 法は Gauss-Newton 法の欠点である収束の遅さを改善するべく考案されたアルゴリズムで本アルゴリズムはおそらくもっとも頻繁に用いられる最小二乗法のアルゴリズムである [84]。関数の極小値を探索する際にスタートするパラメータベクトルが、十分に関数の極小値を与えるパラメータベクトルに十分に近い場合には非常に速く収束する。また関数型に対する仮定としても二階微分可能であること以外には特になく広く用いることができる。これは Gauss-Newton 法と最急降下法を折衷させている。双方共に局所探索アルゴリズムであるためにももちろん本アルゴリズムも局所探索アルゴリズムである。さらに単純に言うと本アルゴリズムはその仕様上解の判定条件が悪い方向へと解が更新されることは全くない。またそのため現在の値から計算時に指定される悪い  $\chi^2$  値を経由しなければアクセスできないより良い値へ更新されることはない。そのため計算者はこのアルゴリズムを用いる場合局所探索を行うことができるほどにより初期値をすでに持っているかそれか数打てば当たる式に大量の初期値から計算をする能力を持っているかどちらかでなければ良い値を得ることはできない。

Levenberg-Marquadt 法は式 (4.19) の係数行列の対角要素に付加項を加えて修正ベクトル  $\Delta \mathbf{x}$  を

$$[(\mathbf{A}^T \mathbf{A}) + \lambda \mathbf{I}] \Delta \mathbf{x} = \mathbf{b} \quad (4.20)$$

から計算するアルゴリズムである [84]。 $\mathbf{I}$  は単位行列、 $\lambda$  は 0 または正の数である。したがって

$$\Delta \mathbf{x} = (\mathbf{A}^T \mathbf{A} + \lambda \mathbf{I})^{-1} \mathbf{b} \quad (4.21)$$

となる。 $\lambda = 0$  ならば Gauss-Newton 法そのものであり  $\lambda \gg |\mathbf{A}^T \mathbf{A}|$  ならば

$$\Delta \mathbf{x} \approx \lambda^{-1} \mathbf{b} \quad (4.22)$$

であり、これは最急降下方向である。したがって上記したようにこの方法は Gauss-Newton 法と最急降下法との折衷である。解から遠く離れている際には  $\lambda$  を大きくし最急降下法的に解へと収束させ、解に近づくにつれて  $\lambda$  を小さくすれば安定にかつ早く解を求めることができる。

#### Levenberg-Marquadt 法を用いることの問題点

まず解析を行なう上で Levenberg-Marquadt 法を用いることを試みた。そこで問題点が浮上した。中性子非弾性散乱プロファイルはエネルギー方向にはピーク形状をしている。そのため解の近傍のパラメータベクトルで  $\chi^2$  はよい値を有する。しかし比熱・磁化測定による結晶場ダイアグラムと中性子によって観測されたものとは大きく異っているために比熱・磁化測定によって得られた結晶場パラメータは良い初期値ではないことがわかる。そのため

- より巨大なリソースを処理可能なより速い計算機を用いて総当たりやモンテカルロ的な方法で云わば強引に解を求める。
- Levenberg-Marquadt 法を答が出るまで様々な初期値からスタートして行い続ける。
- Levenberg-Marquadt 法より関数系に対する仮定が甘く広い解空間を探索できる (が収束がより遅くなる) アルゴリズムを使用する。

のいずれかの方法によって、中性子非弾性散乱プロファイルの再現を目指すことになる。本研究においては、Levenberg-Marquadt 法は図 4.4 から積分強度とエネルギー位置を求めることにのみ使用し、フィッティングでは「より関数系に対する仮定が甘く広い解空間を探索できるアルゴリズム」を解析方法として用いた。

### 遺伝的アルゴリズム

「Levenberg-Marquadt 法より関数系に対する仮定が甘く広い解空間を探索できるアルゴリズム」として遺伝的アルゴリズムを採用した [83, 85]。本アルゴリズムは生物の進化を参考に考案されたアルゴリズムであり、最小二乗法の目的関数  $f(\boldsymbol{x})$  に特別な仮定をしないアルゴリズム (メタヒューリスティックなアルゴリズム) である。また、アルゴリズムに対する数学的な厳密な裏付けは存在しない。特別な仮定をしていないため、考えなしに利用した場合にはノーフリーランチ定理 [86] によってモンテカルロ的な探索と本質的に同等なものとなる。しかし、隠れた仮定として  $\chi^2$  が連続関数であることを用いており、よく実装されれば Levenberg-Marquadt 法や最急降下法と比べて低速であるが、広範囲な解空間を探索が出来ることが期待される。本解析においては遺伝的アルゴリズムは matlab で実装した。アルゴリズムのおおまかな流れは以下の通りである。

1. 適当な方法によって生成した 20 個のパラメータベクトルが含まれるパラメータベクトルの集団 (親世代) を用意する。
2. 特定の選択方法で集団のうち二つのパラメータベクトルを選ぶ。(後述)
3. 選んだ二つのパラメータベクトル (親パラメータベクトル) をもとに確率的に決定された特定の遺伝的操作で新たなパラメータベクトル (子パラメータベクトル) を作る。(後述)
4. 20 個のパラメータベクトルができるまで 2,3 を繰り返す。
5. 4 でできた新たなパラメータベクトル集団 (子世代) を用いて 2 ~ 4 を繰り返す。
6. 実験値をよく再現するパラメータが発見された時に終了する。

ここで 2 に記した特定の選択方法は以下の通りである。あるパラメータ集団が存在するとしたときにその集団に属する全てのパラメータは各々があるカイ二乗値  $\chi^2$  を有する。またこれを元に特定の比重でパラメータ選択を行うためのパラメータ  $T$  を導入する。ここで確率分布

$$f(\chi) = \frac{\exp(-\chi^2/T)}{\sum \exp(-\chi^2/T)} \quad (4.23)$$

を定義する。それぞれのパラメータは固有の  $f(\chi)$  を有しその確率で親として選択される。パラメータ  $T$  は解析の初期段階では大きな値を有しており収束に従って

値を小さくしていった。本解析でははじめに  $T = 100$ 、最終的には  $T = 1$  としている。本確率分布を用いることで、親世代のパラメータベクトル集団のうち、よりよい  $\chi^2$  を持つ親パラメータベクトルが子パラメータベクトルの生成に関わりやすくなった。

また今回用いた二つの親パラメータベクトルから一つの子パラメータベクトルを生成する遺伝的操作と、その遺伝的操作が選ばれる確率は次の通りに設定した。

- エリート選択：現在得られているもっとも良い値を子集団へとコピーする。これは特別な遺伝的操作であり各世代毎にもっとも良い値に対して必ず 1 度だけ実施される。
- 算術交叉 1 (15%)：多次元のパラメータ空間における二個のパラメータ個体 (親) を結ぶ線分のなかの一点を新たな個体 (子) とする。
- 算術交叉 2 (35%)：多次元のパラメータ空間における二個のパラメータ個体 (親) が張る小空間内の一点を新たな個体 (子) とする。
- 突然変異 1 (30%)：片方のパラメータ個体 (親) のそれぞれの成分ごとに独立に 0.8 ~ 1.2 倍したものを新たな個体 (子) とする。
- コピー (19%)：パラメータ個体 (親) の片方をそのままコピーし新たな個体 (子) とする。
- 突然変異 2 (1%)：二個のパラメータ個体 (親) とは無関係の完全にランダムな新たな個体 (子) を作る。

式 (4.23) によって二つの親パラメータベクトルが選択されたのちに、上記の遺伝的操作のうち必ず一つだけ選ばれ子パラメータベクトルを生成する。このような遺伝的アルゴリズムを用いて非線形最小 2 乗フィッティングによる中性子散乱実験の実験結果の再現を目指した。

### 4.3.3 解析結果

結晶場パラメータをそれぞれ表 4.1 の一行目の値とした場合の粉末試料における散乱強度の計算値を図 4.4(a), (b), (c) の実線に示す。ガウシアン半値全幅は 3 K における実験値を使用した。計算によって、エネルギー位置および散乱強度の実験値がともによく再現された。表 4.1 に記した結晶場パラメータは磁化・比熱測定による見積りとは値が異っている。これは磁化・比熱測定による見積りが配位子

表 4.1 本研究および磁化・比熱測定 [69] で得られた  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  の結晶場パラメータ。単位は meV である。

	$B_2^0$	$B_4^0 \times 10^2$	$B_4^3 \times 10^2$	$B_6^0 \times 10^4$	$B_6^3 \times 10^4$	$B_6^6 \times 10^4$
本研究	0.0737	-2.76	-33.6	6.10	8.70	88.2
バルク測定	0	3.45	-97.4	3.06	37.9	29.5

の対称性が立方対称であることを仮定していたのに対し、今回の解析では  $\text{YbO}_6$  の局所構造の対称性が立方対称から三方対称へと低下していることを考慮し、より実際に即した 6 つのパラメータを有する結晶場ハミルトニアンを仮定したためである。

次に高温の磁化率  $\chi$  を下記のように反磁性項と結晶場項の和で表されると仮定して計算し実験値と比較する [87]。

$$\chi = \chi_{dia} + \chi_{CEF}/(1 - \lambda\chi_{CEF}). \quad (4.24)$$

ここで外部磁場を  $H$ 、磁化を  $M$ 、分子場近似における有効磁場を  $H_{\text{eff}}$  としたとき分子場定数  $\lambda$  を  $H_{\text{eff}} = H + \lambda M$  で定義した。また  $\chi_{CEF}$ ,  $\chi_{dia}$  はそれぞれ結晶場の磁化率と反磁性磁化率である。反強磁性的な分子場定数として  $\lambda = -5.0$  emu/mol, 反磁性磁化率として  $\chi_{dia} = -4.13 \times 10^{-3}$  emu/mol のパラメータを持つときの計算値を図 4.6 (b) の実線で示す。計算値は実験結果をよく再現する。

## 4.4 考察

### 4.4.1 結晶場基底状態の異方性

$\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  に対する中性子散乱実験および磁化率測定実験の結果を同時に再現する結晶場パラメータが存在することがわかった。結晶場基底状態から第一励起状態への励起エネルギーは 38.2 meV 程度であり、 $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  中の  $\text{Yb}^{3+}$  は低温では擬スピン 1/2 として振る舞う。そこで基底二重項のみを考慮する。また擬スピン演算子  $\mathbf{S}$  を  $J_X \rightarrow qS_X$ ,  $J_Y \rightarrow qS_Y$ ,  $J_Z \rightarrow pS_Z$  として導入する。ここでは各 Yb サイトの三回対称軸を  $Z$  とした直交座標系  $X, Y, Z$  を考えた。この

ときその固有状態は

$$|\pm\rangle_{GS} = \mp 0.537 |\pm \frac{7}{2}\rangle - 0.805 |\pm \frac{1}{2}\rangle \pm 0.251 |\mp \frac{5}{2}\rangle. \quad (4.25)$$

と記述される。励起状態  $|\pm\rangle_{ES1}$ 、 $|\pm\rangle_{ES2}$ 、 $|\pm\rangle_{ES3}$  は以下のように記述される。

$$|\pm\rangle_{ES1} = \mp 0.819 |\pm \frac{7}{2}\rangle - 0.569 |\pm \frac{1}{2}\rangle \pm 0.0737 |\mp \frac{5}{2}\rangle. \quad (4.26)$$

$$|\pm\rangle_{ES2} = |\pm \frac{3}{2}\rangle. \quad (4.27)$$

$$|\pm\rangle_{ES3} = \pm 0.202 |\pm \frac{7}{2}\rangle + 0.166 |\pm \frac{1}{2}\rangle \pm 0.965 |\mp \frac{5}{2}\rangle. \quad (4.28)$$

また基底状態の異方性は

$$\pm \frac{1}{2} p = \langle \pm | J_Z | \pm \rangle_{GS} = \pm \frac{1}{2} \times 2.35 \quad (4.29)$$

$$q = \langle \pm | J_{\pm} | \mp \rangle_{GS} = 3.31 \quad (4.30)$$

であるこれは結晶場基底状態が容易面的な異方性を持つことを示す。ここで  $\text{Yb}^{3+}$  が擬スピン  $S = 1/2$  として振る舞う際の Zeeman 項について考える。 $J$  多重項に対する Zeeman 項はランダウの  $g$  因子を  $g_J$ 、ボーア磁子を  $\mu_B$  として

$$\mathcal{H}_{\text{Zeeman}} = g_J \mu_B \mathbf{J} \cdot \mathbf{H} \quad (4.31)$$

と表わせる。

擬スピン演算子で表わすと式 (4.31) は

$$\mathcal{H}_{\text{Zeeman}} = g_J \mu_B (q S^X H_X + q S^Y H_Y + p S^Z H_Z) \quad (4.32)$$

となる。ここでハイゼンベルグスピンの  $S = 1/2$  系では

$$\mathcal{H}_{\text{Zeeman}} = g \mu_B (S^X H_X + S^Y H_Y + S^Z H_Z) \quad (4.33)$$

となることを考慮すると擬スピンの Zeeman 項を

$$\mathcal{H}_{\text{Zeeman}} = \mu_B (g_X^{\text{eff}} S^X H_X + g_Y^{\text{eff}} S^Y H_Y + g_Z^{\text{eff}} S^Z H_Z) \quad (4.34)$$

と表したときの有効  $g$  因子  $g_{\alpha}^{\text{eff}}$  ( $\alpha = X, Y, Z$ ) は

$$g_X^{\text{eff}} = g_J q \quad (4.35)$$

$$g_Y^{\text{eff}} = g_J q \quad (4.36)$$

$$g_Z^{\text{eff}} = g_J p \quad (4.37)$$



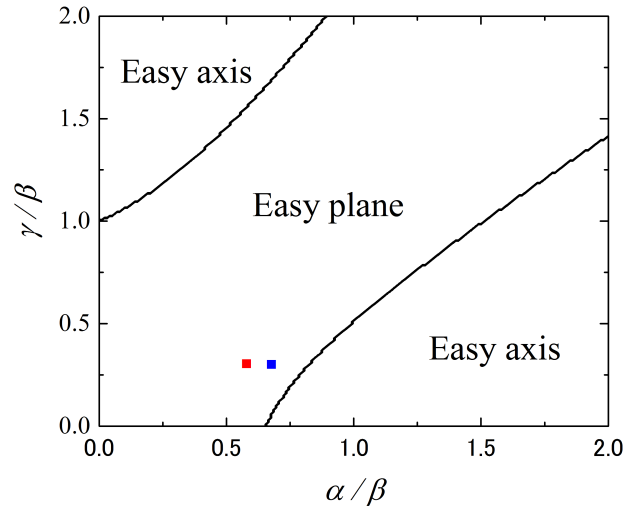


図 4.7 式 (4.38) の係数と、結晶場基底状態の異方性の関係。赤シンボルは HRC の実験によって決定された状態を示し、青シンボルは MARI の実験によって決定された状態を示す。

となる。基底状態の有効  $g$  因子は  $g_{\perp} = g_X^{\text{eff}} = g_Y^{\text{eff}} = 3.78$ ,  $g_{\parallel} = g_Z^{\text{eff}} = 2.64$  であり、異方性を起源として異方的な有効  $g$  因子を有する。

次に基底状態の異方性および有効  $g$  因子の誤差について考える。HRC における実験で決定された結晶場の基底状態は式 (4.25) で示される。ここで係数をパラメータとして

$$|\pm\rangle_{GS} = \mp\alpha \left|\pm\frac{7}{2}\right\rangle - \beta \left|\pm\frac{1}{2}\right\rangle \pm \gamma \left|\mp\frac{5}{2}\right\rangle. \quad (4.38)$$

を定義する。図 4.7 に  $\alpha/\beta$  および  $\gamma/\beta$  の変化による結晶場基底状態の異方性の変化を示す。赤シンボルは HRC の実験によって決定された状態を示し、青シンボルは MARI の実験によって決定された状態を示す。これらの実験は  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  に対する中性子による結晶場励起の観測という点では一致しているが、それぞれ別に合成した試料を用い、異なる分光器で観測しており試料依存性や中性子散乱実験の誤差や、非線形最小 2 乗法の誤差によって決定された基底状態は異っている。2 点の差が実験誤差と言える。いずれの点も容易面領域に存在していることから、当該物質の結晶場基底状態が容易面型であることに誤りはないと考えられる。

#### 4.4.2 Yb – Yb 間相互作用

$\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  は先行研究によってスピクラスタのハミルトニアンでスピン系が記述されることが示唆されている。そこで本項ではハイゼンベルグハミルトニアンを有する擬スピン  $S = 1/2$  の正四面体スピクラスタの磁気状態に対する結晶場基底状態の異方性の影響について考察する。これまでの考察によって結晶場基底状態のみを考慮したときに演算子  $\mathbf{J}$  は擬スピン  $S = 1/2$  で記述されることがわかった。ここで図 1.8(c) に示されたサイト  $i$  の局所座標系  $X_i, Y_i, Z_i$  座標および非局所座標系  $x, y, z$  座標を導入する。それぞれの  $Z_i$  軸は各サイトの三回対称軸と平行である。各サイトの局所座標系の基底ベクトルはそれぞれ

$$\begin{cases} \mathbf{X}_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\mathbf{x} + \mathbf{y} - 2\mathbf{z}) \\ \mathbf{Y}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(-\mathbf{x} + \mathbf{y}) \\ \mathbf{Z}_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\mathbf{x} + \mathbf{y} + \mathbf{z}) \end{cases} \quad (4.39)$$

$$\begin{cases} \mathbf{X}_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(-\mathbf{x} - \mathbf{y} - 2\mathbf{z}) \\ \mathbf{Y}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \\ \mathbf{Z}_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}(-\mathbf{x} - \mathbf{y} + \mathbf{z}) \end{cases} \quad (4.40)$$

$$\begin{cases} \mathbf{X}_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}(-\mathbf{x} + \mathbf{y} + 2\mathbf{z}) \\ \mathbf{Y}_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{x} + \mathbf{y}) \\ \mathbf{Z}_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}(-\mathbf{x} + \mathbf{y} - \mathbf{z}) \end{cases} \quad (4.41)$$

$$\begin{cases} \mathbf{X}_4 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\mathbf{x} - \mathbf{y} + 2\mathbf{z}) \\ \mathbf{Y}_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(-\mathbf{x} - \mathbf{y}) \\ \mathbf{Z}_4 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\mathbf{x} - \mathbf{y} - \mathbf{z}) \end{cases} \quad (4.42)$$

である。

ここで最近接磁気サイトの全角運動量演算子  $\mathbf{J}_i$  間に等方的な相互作用が働くと仮定する。その時ハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_{\text{iso}} = -J_{\text{iso}} \sum_{i < j} \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{J}_j \quad (4.43)$$

となる。またこれは最近接磁気サイトのみを考慮しているため、Yb - Yb 間距離が 3.3 Å のボンドのみを考慮することとなり、式 (4.43) は孤立四面体系のハミルトニアンとなる。

式 (4.43) を擬スピン演算子で考えると、

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{J}_j &\rightarrow (qS_{X_i}\mathbf{X}_i + qS_{Y_i}\mathbf{Y}_i + pS_{Z_i}\mathbf{Z}_i) \cdot (qS_{X_j}\mathbf{X}_j + qS_{Y_j}\mathbf{Y}_j + pS_{Z_j}\mathbf{Z}_j) \\ &= q^2\mathbf{X}_i \cdot \mathbf{X}_j S_{X_i}S_{X_j} + q^2\mathbf{X}_i \cdot \mathbf{Y}_j S_{X_i}S_{Y_j} + qp\mathbf{X}_i \cdot \mathbf{Z}_j S_{X_i}S_{Z_j} \\ &\quad + q^2\mathbf{Y}_i \cdot \mathbf{X}_j S_{Y_i}S_{X_j} + q^2\mathbf{Y}_i \cdot \mathbf{Y}_j S_{Y_i}S_{Y_j} + qp\mathbf{Y}_i \cdot \mathbf{Z}_j S_{Y_i}S_{Z_j} \\ &\quad + qp\mathbf{Z}_i \cdot \mathbf{X}_j S_{Z_i}S_{X_j} + qp\mathbf{Z}_i \cdot \mathbf{Y}_j S_{Z_i}S_{Y_j} + p^2\mathbf{Z}_i \cdot \mathbf{Z}_j S_{Z_i}S_{Z_j} \end{aligned} \quad (4.44)$$

となり、等方的な磁気相互作用を考慮した場合においても結晶場基底状態の異方性に起因した擬スピン間相互作用のみかけの異方性が現れる。式 (4.44) を  $\mathbf{S}_i^\dagger \tilde{R}_{ij} \mathbf{S}_j$  と表すと、 $i = 1, j = 2$  の場合は

$$\begin{aligned} \tilde{R}_{12} &= \begin{pmatrix} q^2\mathbf{X}_1 \cdot \mathbf{X}_2 & q^2\mathbf{X}_1 \cdot \mathbf{Y}_2 & qp\mathbf{X}_1 \cdot \mathbf{Z}_2 \\ q^2\mathbf{Y}_1 \cdot \mathbf{X}_2 & q^2\mathbf{Y}_1 \cdot \mathbf{Y}_2 & qp\mathbf{Y}_1 \cdot \mathbf{Z}_2 \\ qp\mathbf{Z}_1 \cdot \mathbf{X}_2 & qp\mathbf{Z}_1 \cdot \mathbf{Y}_2 & p^2\mathbf{Z}_1 \cdot \mathbf{Z}_2 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 11.0 & 11.0 & 7.78 \\ 11.0 & 11.0 & 7.78 \\ 7.78 & 7.78 & 5.52 \end{pmatrix} \circ \begin{pmatrix} 0.333 & 0 & -0.943 \\ 0 & -1.00 & 0 \\ -0.943 & 0 & -0.333 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 3.65 & 0 & -7.33 \\ 0 & -11.0 & 0 \\ -7.33 & 0 & -1.84 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4.45)$$

である。ここで  $\circ$  は要素積を表す。その他の  $(i, j)$  の場合についても同様の計算によって係数行列  $\tilde{R}_{ij}$  を導出することが可能である。

サイト  $i$  における局所座標系  $(\mathbf{X}_i, \mathbf{Y}_i, \mathbf{Z}_i)$  における擬スピン演算子の積  $S_{A_i} S_{B_i} (\mathbf{A}_i, \mathbf{B}_i = \mathbf{X}_i, \mathbf{Y}_i, \mathbf{Z}_i)$  は非局所座標系を用いて

$$\begin{aligned} S_{A_i} S_{B_i} &= (\mathbf{S}^i \cdot \mathbf{A}_i)(\mathbf{S}^j \cdot \mathbf{B}_j) \\ &= [\mathbf{S}^i \cdot ((\mathbf{A}_i \cdot \mathbf{x})\mathbf{x}) + \mathbf{S}^i \cdot ((\mathbf{A}_i \cdot \mathbf{y})\mathbf{y}) + \mathbf{S}^i \cdot ((\mathbf{A}_i \cdot \mathbf{z})\mathbf{z})] \\ &\quad \times [\mathbf{S}^j \cdot ((\mathbf{B}_j \cdot \mathbf{x})\mathbf{x}) + \mathbf{S}^j \cdot ((\mathbf{B}_j \cdot \mathbf{y})\mathbf{y}) + \mathbf{S}^j \cdot ((\mathbf{B}_j \cdot \mathbf{z})\mathbf{z})] \end{aligned} \quad (4.46)$$

と表される。式 (4.44) と式 (4.46) によって

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{J}_j \rightarrow & P_{12}^{xx} S_i^x S_j^x + P_{12}^{xy} S_i^x S_j^y + P_{12}^{xz} S_i^x S_j^z \\ & + P_{12}^{yx} S_i^y S_j^x + P_{12}^{yy} S_i^y S_j^y + P_{12}^{yz} S_i^y S_j^z \\ & + P_{12}^{zx} S_i^z S_j^x + P_{12}^{zy} S_i^z S_j^y + P_{12}^{zz} S_i^z S_j^z \end{aligned} \quad (4.47)$$

の係数行列  $\tilde{P}_{ij}$  が求まる。HRC の実験によって得られた  $p = 2.35$ 、 $q = 3.31$  を用いると

$$\begin{aligned} \tilde{P}_{12} &= \begin{pmatrix} P_{12}^{xx} & P_{12}^{xy} & P_{12}^{xz} \\ P_{12}^{yx} & P_{12}^{yy} & P_{12}^{yz} \\ P_{12}^{zx} & P_{12}^{zy} & P_{12}^{zz} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 8.94 & -2.01 & -0.102 \\ -2.01 & 8.94 & -0.102 \\ 0.102 & 0.102 & 8.74 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4.48)$$

である。このようにして非局所座標の擬スピン演算子  $S_x, S_y, S_z$  を用いたハミルトニアン

$$\mathcal{H} = -J_{iso} \sum_{i < j} \sum_{\mu\nu} P_{ij}^{\mu\nu} S_\mu^i S_\nu^j \quad (4.49)$$

が導かれた。ここで  $P_{ij}^{\mu\nu}$  は  $p$  および  $q$  の関数である。

次に式 (4.49) で表される擬スピンハミルトニアンに対して固有エネルギーを求めた。また  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  が反強磁性的であることを考慮し  $J_{iso} < 0$  とした。 $p, q$  に対する固有エネルギーの変化を図 4.8 に  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  の結晶場励起状態の観測によって得られた  $p/q = 2.35/3.31 = 0.710$  の場合を赤線で表わした。 $q/p = 1$  は結晶場基底状態が等方的な場合を表わす。このときはスピン基底状態は

$$\begin{aligned} |GS\rangle_1 &= \frac{1}{2} (|\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\rangle - |\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\rangle - |\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle) \quad (4.50) \\ |GS\rangle_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}} (+|\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\rangle + |\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle) \\ &\quad - \frac{1}{3\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\rangle + |\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\rangle + |\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle) \end{aligned} \quad (4.51)$$

で表わされる二重縮退の状態である。また  $q > 0$  で  $p/q = 0$  のときは XY 的な結晶場基底状態である。このときは磁気的な基底状態は三重縮退の状態である。 $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  に対する中性子散乱実験によって得られた  $p/q$  のときのスピン基

底状態はそれらの中間状態でありその固有状態は

$$\begin{aligned}
|GS\rangle_1 = & (-0.000582 - 0.0000i) |\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\rangle + (0.00347 + 0.00502i) |\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle \\
& + (-0.00347 - 0.00502i) |\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + (-0.564 - 0.0335i) |\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\rangle \\
& + (0.00388 - 0.00455i) |\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle + (0.388 + 0.0156i) |\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\rangle \\
& + (0.172 + 0.0156i) |\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\rangle + (0.00347 + 0.00502i) |\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow\rangle \\
& + (-0.00394 + 0.00455i) |\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\rangle + (0.172 + 0.0156i) |\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle \\
& + (0.387 + 0.0156i) |\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + (-0.00347 - 0.00502i) |\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow\rangle \\
& + (-0.564 - 0.0292i) |\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle + (0.00394 - 0.00455i) |\downarrow\downarrow\uparrow\downarrow\rangle \\
& + (-0.00394 + 0.00455i) |\downarrow\downarrow\downarrow\uparrow\rangle + (-0.000582 + 0.0000i) |\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\rangle \quad (4.52)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
|GS\rangle_2 = & (0.00264 + 0.0000i) |\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\rangle + (0.00334 - 0.00147i) |\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle \\
& + (-0.00334 + 0.00147i) |\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + (-0.124 + 0.00290i) |\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\rangle \\
& + (0.00344 + 0.00157i) |\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle + (-0.427 + 0.00343i) |\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\rangle \\
& + (0.550 + 0.00343i) |\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\rangle + (0.00334 - 0.00147i) |\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow\rangle \\
& + (-0.00344 - 0.00157i) |\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\rangle + (0.550 + 0.00343i) |\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle \\
& + (-0.427 + 0.00343i) |\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + (-0.00334 + 0.00147i) |\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow\rangle \\
& + (-0.124 - 0.0167i) |\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle + (0.00344 + 0.00157i) |\downarrow\downarrow\uparrow\downarrow\rangle \\
& + (-0.00344 - 0.00157i) |\downarrow\downarrow\downarrow\uparrow\rangle + (0.00264 + 0.0000i) |\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\rangle \quad (4.53)
\end{aligned}$$

である。また  $p > 0$  で  $q/p = 0$  の場合には古典描像では all in - all out 状態 [20] が基底状態となることに対応し、二重縮退の状態を基底状態として持つ。

図 4.8 から結晶場基底状態の異方性によって擬スピンハミルトニアンに異方性が現れ、その基底状態は等方的なハミルトニアンとは異なる状態となるが、しかし有限の  $p$  と  $q$  が存在する限りではその縮退度に変化はないことがわかる。

このようにして  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  の磁性は式 (4.43) のハミルトニアンで表されると仮定しても、スピン系ハミルトニアンに変換すると相互作用は、式 (4.48) で表される異方性を有する。係数行列はジャロシンスキー守谷型の反対称な非対角成分およびそれとは独立でかつ有限で対称な非対角成分を有する。これらは結晶場基底状態の異方性に由来する。最も単純な仮定のひとつであるハイゼンベルグ形式のハミルトニアンを仮定した場合でも、擬スピン表示を行うと異方的なスピンハミルトニアンとなる。実際の物質中では全角運動量演算子間の相互作用にも異方性があると考えられる。それらを観測するためにより低エネルギーの実験をすることが重要であるが、実際の実験で観測した結果については次章で議論する。

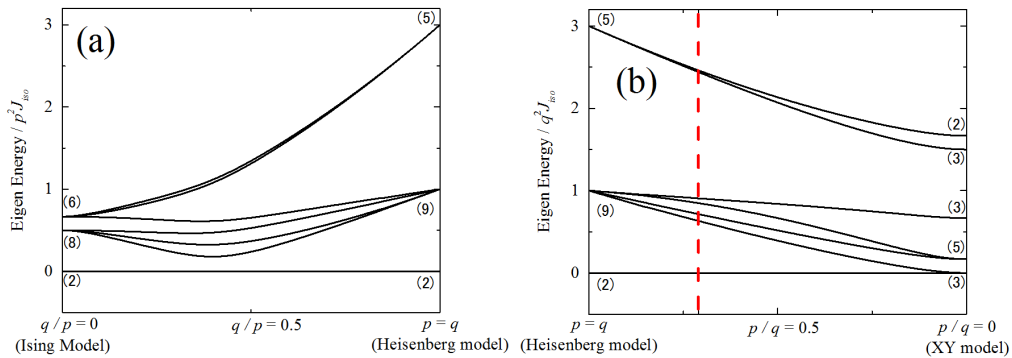


図 4.8 (a)  $0 < p/q < 1$  の範囲における式 (4.49) の固有エネルギーの変化。  
 (b)  $0 < q/p < 1$  の範囲における式 (4.49) の固有エネルギーの変化。赤線は  
 $Ba_3Yb_2Zn_5O_{11}$  の実験によって得られた値  $p/q = 0.71$  である。

#### 4.4.3 結晶場励起とフォノン励起の相互作用

本実験によって観測された  $\hbar\omega = 55.0$  meV における結晶場励起は、装置のエネルギー分解能に比べブロードなピークを有する。また Yb 系においてはいくつかの物質で結晶場励起のブロード化が観測されている。YbNiSi<sub>3</sub> は 4f 局在電子と遍歴電子の相互作用からブロード化が説明されている [88]。YbP においては P イオンサイトに欠損が存在することが観測されておりそれがブロード化の理由だとされる [89]。YbPO<sub>4</sub> においては結晶場とフォノンの相互作用が主因とされる [90]。これは単結晶試料を用いてフォノンと結晶場励起を詳細に観測し結論を導いているため、本研究とは事情が異なる。しかし  $Ba_3Yb_2Zn_5O_{11}$  においては Yb は局在していること、格子欠損は確認されていないこと、それに加えて図 4.5 において結晶場励起とフォノン励起が同程度のエネルギー領域で観測されていることを考慮すると結晶場とフォノン間の相互作用が結晶場励起のブロード化を引き起こしていると考えられる。

## 4.5 結論

$Ba_3Yb_2Zn_5O_{11}$  粉末試料の中性子非弾性散乱実験を行った。三本のフラットな励起が観測され、それらは結晶場励起であった。当該物質の結晶場基底状態と第一

励起状態の励起エネルギーは 38.2 meV であり、低温においては結晶場基底状態のクラマース二重項状態が擬スピン 1/2 として振る舞うことがわかった。また基底状態は容易面的な異方性を有し、それが起源となって  $\text{Yb}^{3+}$  イオン間には異方的な相互作用が働くことが示唆された。

## 第5章

# 低エネルギー励起

ブリージングパイロクロア格子を持つ磁性体  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  の磁性を担うイオンは  $\text{Yb}^{3+}$  である。前章までの議論によって結晶場基底状態はクラマース二重項であり、結晶場励起エネルギーは低温においては擬スピン  $S = 1/2$  を担うことがわかった。また  $\text{Yb}^{3+}$  イオンは  $C_{3v}$  の対称性を持つ歪んだ酸素八面体配位中にあるため、容易面的な異方性を有することが示された。

当該物質は  $\text{Yb}^{3+}$  イオンのブリージングパイロクロア格子を有するため

- ・スピン  $1/2$  による正四面体スピン系
- ・スピン  $1/2$  によるブリージングパイロクアスピン系

のいずれかのモデルで低エネルギーの磁性が説明されると期待される。また先行する磁化率、比熱測定の結果によって相転移は全く観測されておらず、 $T < 20$  K における当該物質の磁性は  $S = 1/2$  の歪みのない正四面体クラスタによるハイゼンベルグハミルトニアンによって記述されることが示唆された。そこで我々は当該物質のスピンハミルトニアンを詳細に探ることを目的として中性子非弾性実験を行った。

本章では  $\text{Yb}^{3+}$  が形成するネットワークのスピン状態を探るために実施した低エネルギー中性子散乱実験について記述し、その後当該物質を記述する磁気ハミルトニアンについて考える。また、正四面体スピン上で予想されるスピンヤーンテラー効果についての考察を行う。



## 5.1 実験方法

試料は  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  の粉末に対して、ANSTO の研究用原子炉 OPAL に設置された分光器 PELICAN を用いて中性子非弾性散乱実験を実施した。これは  $E_i$  固定の通常配置の飛行時間分解型分光器である。入射エネルギー  $E_i$  は  $E_i = 2.1$  meV および  $E_i = 3.6$  meV とした。それぞれの分解能は前述した通りである。結晶場分裂によって分裂した  $J$  多重項の第一励起状態は 38.2 meV (443 K) 程度であることを考慮し測定温度を決定した。またそれぞれの観測範囲は測定温度  $T$  はそれぞれの  $E_i$  において以下の通りである。

・  $E_i = 2.1$  meV :  $T = 1.5$  K, 3 K, 6 K, 12 K, 18 K, 40 K, 80 K, 150 K

・  $E_i = 3.6$  meV :  $T = 1.5$  K, 40 K, 80 K, 150 K

また  $E_i = 2.1$  meV の実験の弾性散乱条件における分解能は半値全幅で  $\Delta\hbar\omega = 0.059$  meV 程度であり、 $E_i = 3.6$  meV では  $\Delta\hbar\omega = 0.135$  meV 程度である。図 5.2 に  $E_i = 2.1$  meV および  $E_i = 3.6$  meV のときの PELICAN 分光器の非弾性散乱実験における分解能を表す。弾性散乱位置における分解能は半値全幅 (FWHM) で表すと  $E_i = 2.1$  meV のとき  $\Delta\hbar\omega = 0.059$  meV 程度であり、 $E_i = 3.6$  meV  $\Delta\hbar\omega = 0.135$  meV 程度である。またピーク形状はガウス関数に比べ裾が広がっているため純粋なガウス関数では近似出来ない。そこでガウス関数とローレンツ関数を足し合わせた関数で近似した。最大値で規格化した図 5.2 で表された半値全幅を有するガウス関数を  $g(x)$ 、それと同じピーク位置と半値全幅を持ち同様にし最大値で規格化したローレンチアンを  $l(x)$ 、 $\mu = 0.187$  と置いたとき、ピーク形状  $p(x)$  は

$$p(x) = (1 - \mu)g(x) + \mu l(x) \quad (5.1)$$

と近似した。

質量は 17.14 g であり HRC における実験で用いた試料とは別に作成されたものである。試料は、大阪大学基礎工学研究科木村研究室木村氏から提供を受けた。また試料缶は二重管形状のアルミニウムセルである。二重管形状であることによって Yb 等の比較的吸収断面積の大きな元素が含まれる物質においても十分な量の試料を用いて実験が可能である。

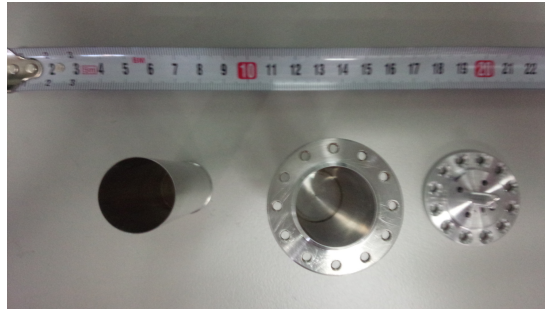


図 5.1 PELICAN 実験において仕様した試料缶の写真。三個のパーツからなる。

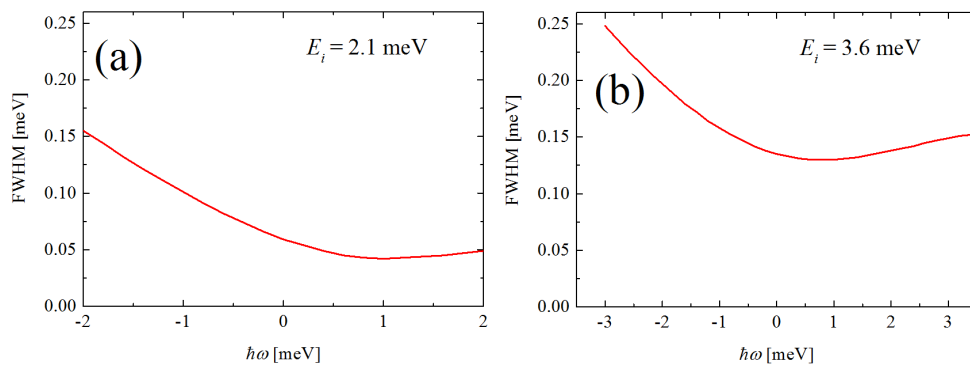


図 5.2 非弾性散乱における飛行時間分解型分光器 PELICAN の分解能 [75]。  
(a)  $E_i = 2.1$  meV (b)  $E_i = 3.6$  meV

## 5.2 実験結果

本項では PELICAN 分光器で得られた中性子散乱実験の結果を記述する。データ処理には Institut Laue-Langevin (ILL) の開発した中性子散乱実験用データ解析ソフトウェア LAMP (Large Array Manipulation Program) を使用した。

### 5.2.1 中性子非弾性散乱スペクトル

図 5.3 および図 5.4 はそれぞれの温度における入射エネルギー  $E_i = 2.1$  meV の中性子ビームを用いて測定した中性子非弾性散乱スペクトルである。測定最低温度点  $T = 1.5$  K における測定の中性子非弾性散乱スペクトルを図 5.3(a) に示

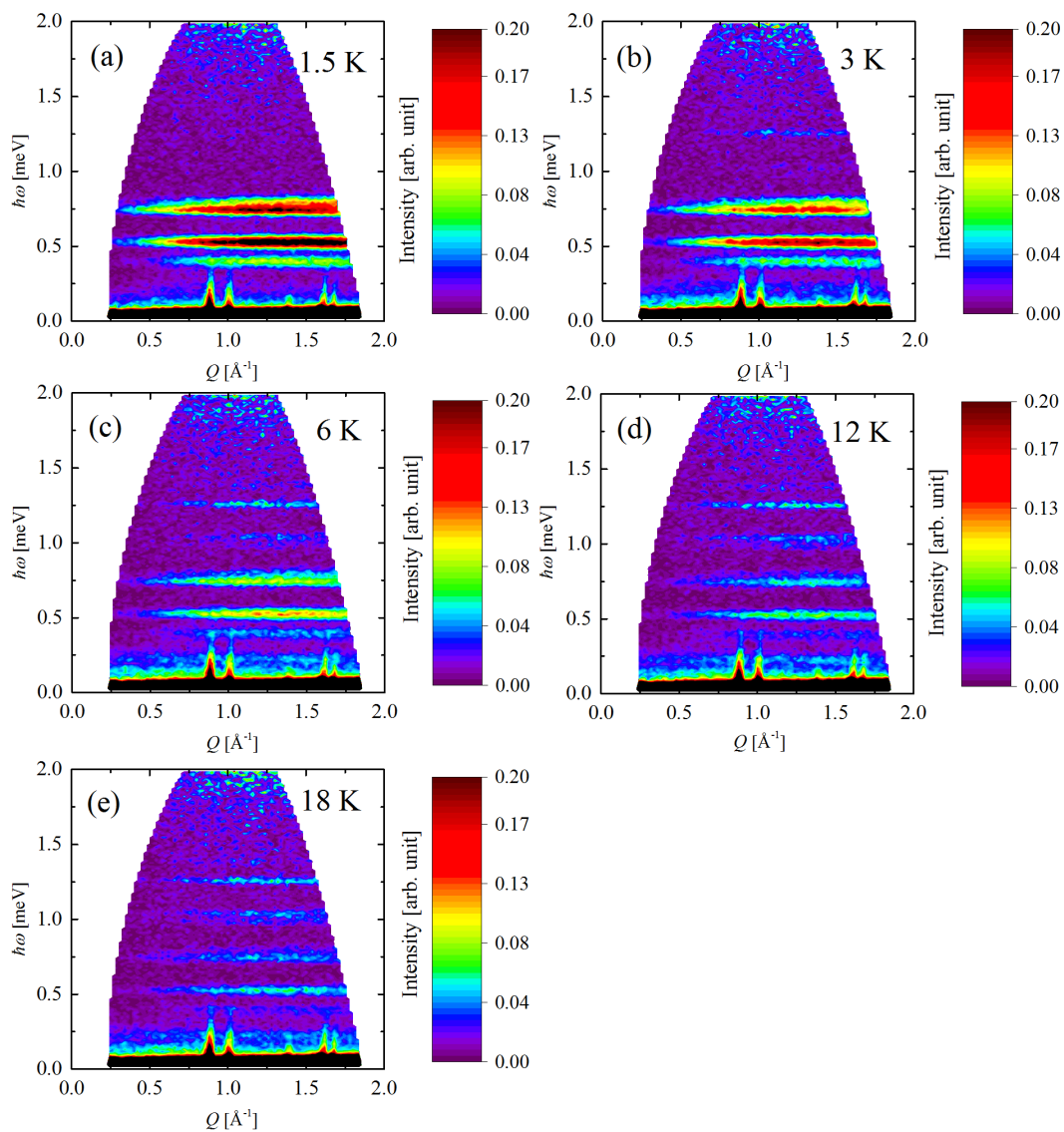


図 5.3 PELICAN 分光器を用いて  $E_i = 2.1\text{meV}$  の条件で測定した  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  粉末試料の中性子非弾性散乱スペクトル。測定温度はそれぞれ (a) $T = 1.5\text{K}$ , (b) $T = 3\text{K}$ , (c) $T = 6\text{K}$ , (d) $T = 12\text{K}$ , (e) $T = 18\text{K}$  である。

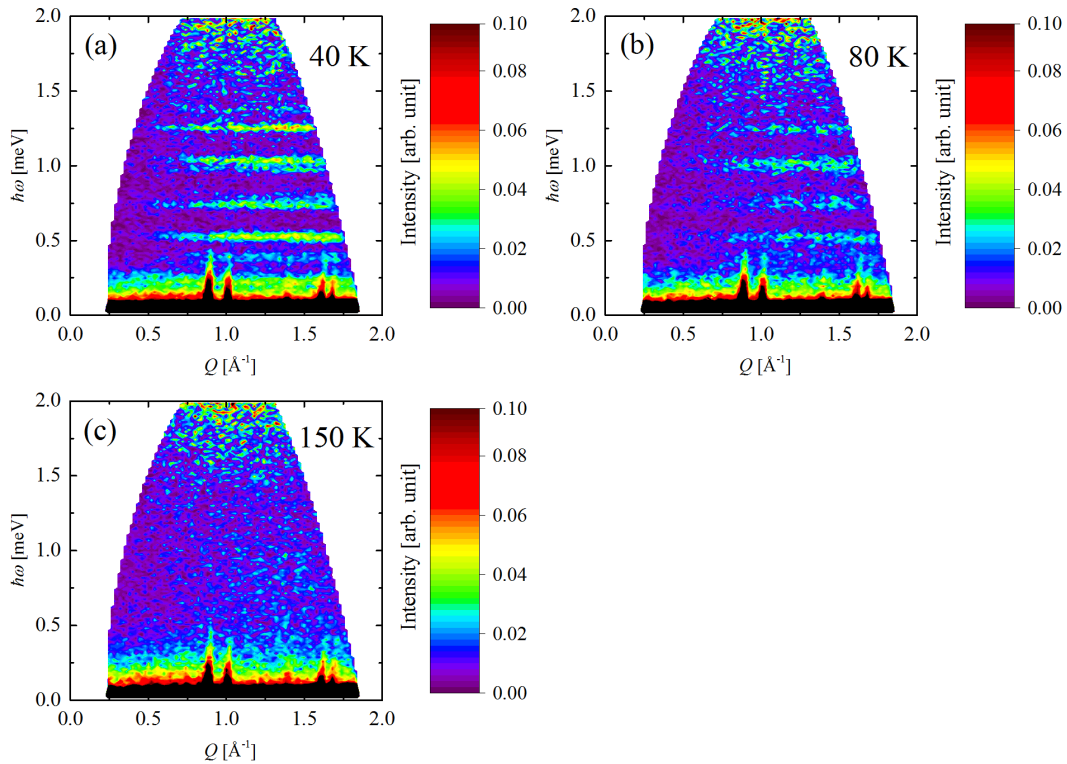


図 5.4 PELICAN 分光器を用いて  $E_i = 2.1\text{meV}$  の条件で測定した  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  粉末試料の中性子非弾性散乱スペクトル。測定温度はそれぞれ (a) $T = 40\text{K}$ , (b) $T = 80\text{K}$ , (c) $T = 150\text{K}$  である。

す。フラットな励起が  $0.3\text{ meV} < \hbar\omega < 0.8\text{ meV}$  に数本観測された。低エネルギー側の二本の励起は  $\hbar\omega = 0.39\text{ meV}$  および  $\hbar\omega = 0.52\text{ meV}$  を中心として図 5.2 に記載された分解能程度の広がりを持つ。しかし  $\hbar\omega \sim 0.75\text{ meV}$  近傍に観測された励起は分解能に比べブロード化していた。これは  $\hbar\omega = 0.73\text{ meV}$  と  $\hbar\omega = 0.78\text{ meV}$  に分解能程度の二本のピークが存在すると仮定したとき十分によく説明された。そのため最低温においては分解能の範囲内で 4 つの非分散な励起が観測されたと言える。波数方向の散乱強度の変化を見ると、 $Q = 0\text{ \AA}^{-1}$  から  $Q = 1.3\text{ \AA}^{-1}$  程度まで単調に増加し、その後減少している。この波数依存性はスピン  $S = 1/2$  孤立正四面体のハイゼンベルクハミルトニアンの場合と同様であり、観測された励起が  $\text{Yb}_4$  四面体からの散乱であることを示唆する。また、フラットな励起である点から、四面体間相互作用が小さいことが示唆される。しかしハイゼンベルクハミルトニアンと比べ観測された励起の数が明らかに多い。これは系の対

称性が低下しているため、ハイゼンベルグハミルトニアンで9重に縮退していた  $|S_{\text{total}} = 1\rangle$  の状態や5重に縮退していた  $|S_{\text{total}} = 2\rangle$  の状態が分裂していると考えられる。また  $\hbar\omega = 0$  meV 近傍では主に非干渉性の弾性散乱が観測されている。

図 5.3(b), (c), (d), (e) はそれぞれ温度  $T = 3$  K, 6 K, 12 K, 18 K における中性子非弾性散乱スペクトルである。図 5.4(a), (b), (c) はそれぞれ温度  $T = 40$  K, 80 K, 150 K における中性子非弾性散乱スペクトルである。まず、図 5.3(a) においても観測された四本の磁気クラスタ励起について見る。これらの散乱強度は温度上昇につれて散乱強度の減少が確認された。強度の減少は対応する散乱の始状態の占有確率の減少を意味する。そのためこれらの四本の励起は基底状態または基底状態から極めて近い状態からの励起であると考えられる。それらの状態の占有確率が温度上昇につれて減少し、それらと対応して散乱強度が減少していると考えられる。また弾性散乱位置における分解能は  $\hbar\omega = 0.059$  meV である。 $\hbar\omega < 0.059$  meV のエネルギー領域に基底状態とは別の状態が励起状態として存在する場合、本実験においては測定は不可能である。

また、 $T > T_{\text{base}}$  における中性子非弾性散乱プロファイルを示した図 5.3(b), (c), (d), (e) および図 5.4(a), (b) においては、最低温度  $T_{\text{base}}$  における中性子非弾性散乱プロファイルである図 5.3(a) では確認されない励起が数本確認できる。これらはある励起状態から別の励起状態への遷移に対応するものであると考えられる。図 5.4(c) に示されるように  $T = 150$  K では低温で観測された磁気励起は観測されなかった。これは結晶場分裂による単独の  $\text{Yb}^{3+}$  の  $J$  多重項の基底状態の占有確率が減少し励起状態の占有率が上昇することによって、擬スピン  $S = 1/2$  で  $\text{Yb}^{3+}$  イオンを記述するという仮定が成立しなくなることを示唆する。

図 5.5 および図 5.6 は  $E_i = 3.6$  meV の中性子非弾性散乱スペクトルを示している。 $T = 1.5$  K における中性子非弾性スペクトルを図 5.5(a) に示す。図 5.3(a) と同様のエネルギー位置に励起が観測されたが、 $E_i$  の変更により分解能が広がったためピークがよく分離されていない。しかし、より広範囲なエネルギー波数空間で励起を観測することが出来た。そのため図 5.3(a) においても観測された  $0.3 \text{ meV} < \hbar\omega < 0.8 \text{ meV}$  の励起は波数の増加に従って  $Q \sim 1.3 \text{ \AA}^{-1}$  までは散乱強度は増加するが、その後、減少に転ずることが見てとれる。これは  $\text{Yb}^{3+}$  イオンの磁気形状因子と  $\text{Yb}_4$  四面体の構造因子によるものだと思われる。また  $E_i = 2.1$  meV の場合の中性子非弾性散乱スペクトルと同様に  $Q \sim 1.3 \text{ \AA}^{-1}$  で散乱強度が最大を示し、磁気クラスタが系の磁性を支配することを示唆する。図

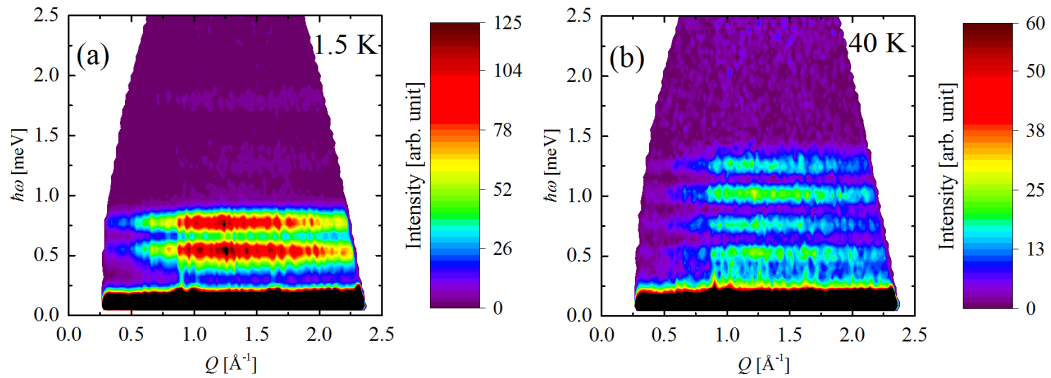


図 5.5 PELICAN 分光器を用いて  $E_i = 3.6\text{meV}$  の条件で測定した  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  粉末試料の中性子散乱強度のコンターマップ。測定温度はそれぞれ (a)  $T = 1.5\text{K}$ , (b)  $T = 40\text{K}$  である。

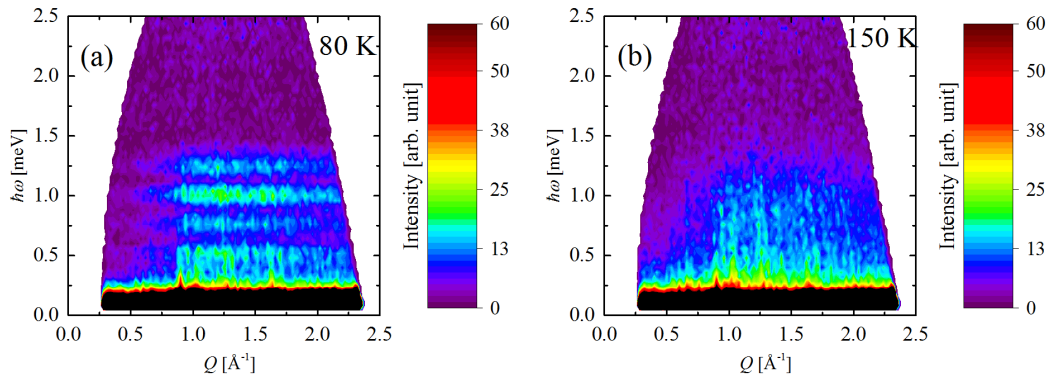


図 5.6 PELICAN 分光器を用いて  $E_i = 3.6\text{meV}$  の条件で測定した  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  粉末試料の中性子散乱強度のコンターマップ。測定温度はそれぞれ (a)  $T = 80\text{K}$ , (b)  $T = 150\text{K}$  である。

5.5(a) においては  $\hbar\omega = 1.75\text{ meV}$  近傍において、フラットな励起が観測されている。これは図 5.5 (b) および図 5.6 (a), (b) では確認されない。そのため基底状態または基底状態近傍が始状態となる励起による散乱であることが期待される。

図 5.7 および図 5.8 は  $E_i = 2.1\text{ meV}$  におけるエネルギーゲイン方向の中性子非弾性スペクトルを表わしたものである。高いエネルギーを有する状態から低エネルギーの状態への遷移が観測された。またここではエネルギーロス方向の実験に比べると、エネルギー分解能が悪い。

図 5.7 (a) の  $T = 1.5$  K の中性子非弾性散乱スペクトルでは、遷移が観測されていない。このことは  $\hbar\omega = 0$  meV における分解能である  $\Delta\hbar\omega = 0.059$  meV を超えるエネルギーの励起状態に占有確率がほとんどないことを意味する。図 5.7 (b) は  $T = 3$  K の実験を示す。ここではいくつかのフラットな遷移が観測されている。 $T = 6$  K の結果を示す図 5.7 (c) においては更に遷移が明瞭に確認できる。また 5.7 (d) や図 5.8 (a), (b) においてはより高エネルギーの状態に散乱が確認される。これはより高エネルギーの状態の占有確率が増したことに対応すると考えられる。図 5.7 (c) は  $T = 80$  K における中性子非弾性散乱スペクトルを示す。図 5.8 (b) の場合に比べ散乱強度が明白に減少している箇所が存在する。議論している遷移のエネルギーは  $\hbar\omega < 2.0$  meV 程度である。  $T = 40$  K および  $T = 80$  K は十分に高温であり散乱強度に差異が生じるとは考えられない。そのため  $T = 80$  K においてはスピンモデルが安定的に記述できなくなっていると考えられる。 $T = 150$  K における結果を示す図 5.8 (d) では他の温度における測定で観測されていたフラットな遷移は観測されていない。ここから温度上昇によって  $T = 150$  K においては低温における磁気モデルでは系が説明されないことが示唆される。

## 5.2.2 中性子散乱強度の波数依存性

図 5.5(a) で表わされた  $T = 1.5$  K,  $E_i = 3.6$  meV における中性子非弾性散乱スペクトルを  $0.3 \text{ meV} < \hbar\omega < 0.6 \text{ meV}$  の範囲で積算したときの中性子散乱強度の波数依存性および  $0.6 \text{ meV} < \hbar\omega < 0.9 \text{ meV}$  の範囲で積算したときの中性子散乱強度の波数依存性を図 5.9 に示す。双方ともに  $Q \sim 1.3 \text{ \AA}^{-1}$  で散乱強度が最大を示す。これは  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  の  $\text{Yb}^{3+}$  の組むブリーディングパイロクロア格子のうち一辺は  $3.3 \text{ \AA}$  程度である小さな四面体が系の磁性をほぼ支配し、四面体磁気クラスタ系によるスピンハミルトニアンでスピン系が記述できることを示唆する。

## 5.2.3 中性子散乱強度の温度依存性

### 散乱強度のエネルギー依存性

散乱強度のエネルギー依存性を図 5.10 に  $0 \text{ meV} < \hbar\omega < 2.0 \text{ meV}$  の範囲で描いた。これは図 5.3 および図 5.4 で示した様々な温度における  $E_i = 2.1$  meV における中性子非弾性散乱スペクトルを、 $0.75 \text{ \AA}^{-1} < Q < 1.25 \text{ \AA}^{-1}$  の範囲で積算したものである。 $T = 1.5$  K において観測された  $0.3 \text{ meV} < \hbar\omega < 0.8 \text{ meV}$  に存



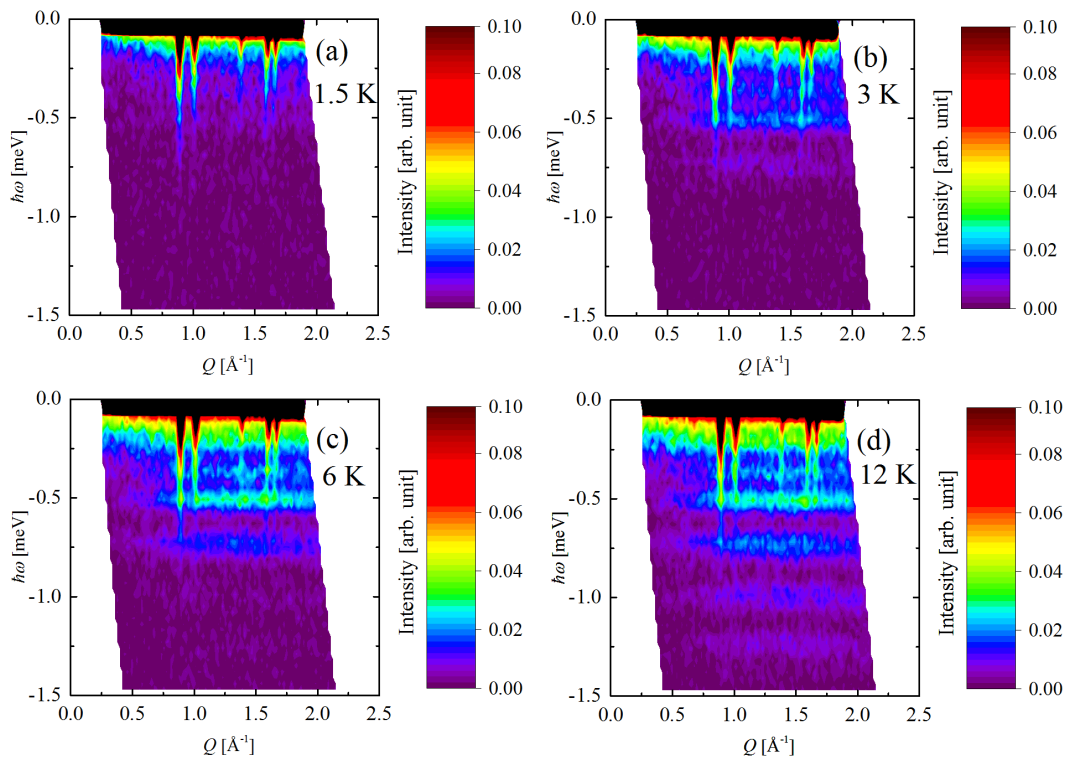


図 5.7 PELICAN 分光器を用いて  $E_i = 2.1\text{meV}$  の条件で測定した  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  粉末試料のエネルギー負方向の中性子散乱強度のコンターマップ。測定温度はそれぞれ (a) $T = 1.5\text{ K}$ , (b) $T = 3\text{ K}$ , (c) $T = 6\text{ K}$ , (d) $T = 12\text{ K}$ , である。

在する励起の散乱強度は全て減少していることが確認できる。また温度上昇につれていくつかの励起が観測されている。

$E_i = 3.6\text{ meV}$  における散乱強度のエネルギー依存性を  $0.75\text{ \AA}^{-1} < Q < 1.25\text{ \AA}^{-1}$  の範囲で積算したものを図 5.11 に示す。分解能は低下しているが  $E_i = 2.1\text{ meV}$  における観測と同等の位置にピークが確認出来る。またそれらに加えて  $\hbar\omega = 1.75\text{ meV}$  の位置に散乱ピークが存在することがわかる。

また同様にして  $-2.0\text{ meV} < \hbar\omega < 0.0\text{ meV}$  の範囲における散乱強度のエネルギー依存性を図 5.12 に示す。図 5.7 において示唆されていた通り、最低温  $T = 1.5\text{ K}$  においては散乱ピークは確認できず本実験の分解能を超えるエネルギーの励起状態の占有確率はほとんどないことがわかる。また図 5.10 において  $T = 1.5\text{ K}$  で観測されていた励起の散乱強度は温度上昇につれて減少したが、そ



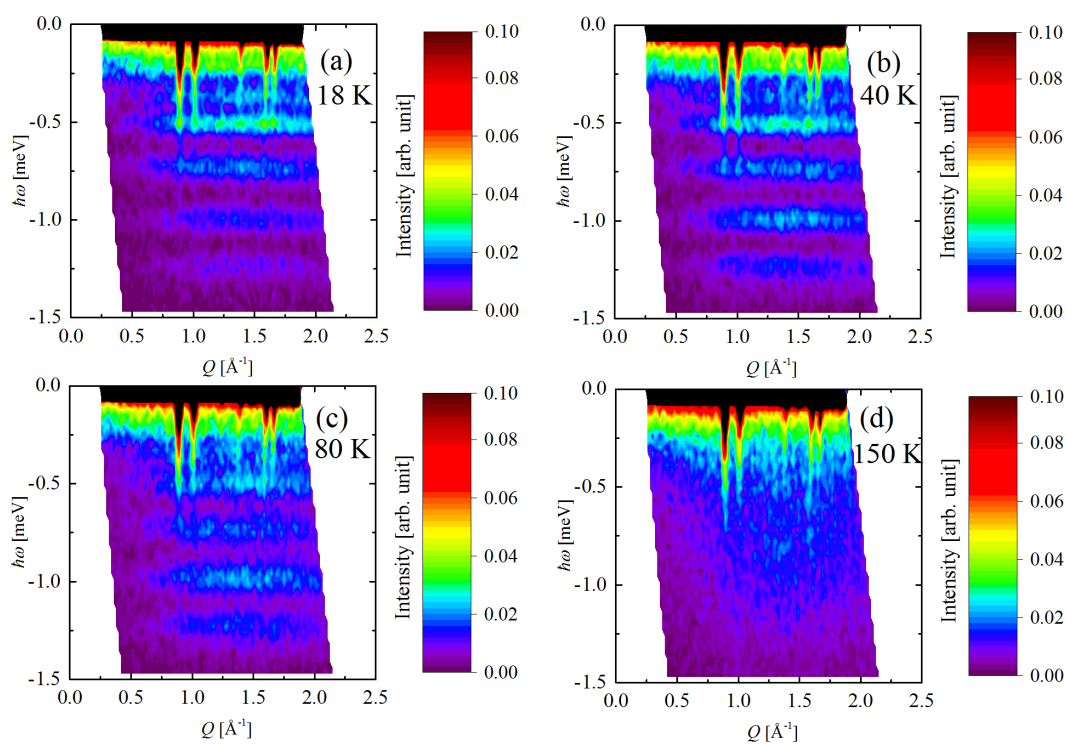


図 5.8 PELICAN 分光器を用いて  $E_i = 2.1\text{meV}$  の条件で測定した  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  粉末試料のエネルギー負方向の中性子散乱強度のコンターマップ。測定温度はそれぞれ (a) $T = 18\text{ K}$  (b) $T = 40\text{ K}$ , (c) $T = 80\text{ K}$ , (d) $T = 150\text{ K}$  である。

れに対応する絶対値を有するエネルギー位置に図 5.12 の  $T = 3\text{ K}$  において散乱ピークが確認できる。図 5.10 は低エネルギーの状態から高エネルギーの状態への遷移を観測したものであり、図 5.12 は高エネルギーの状態から低エネルギーの状態への遷移をである。

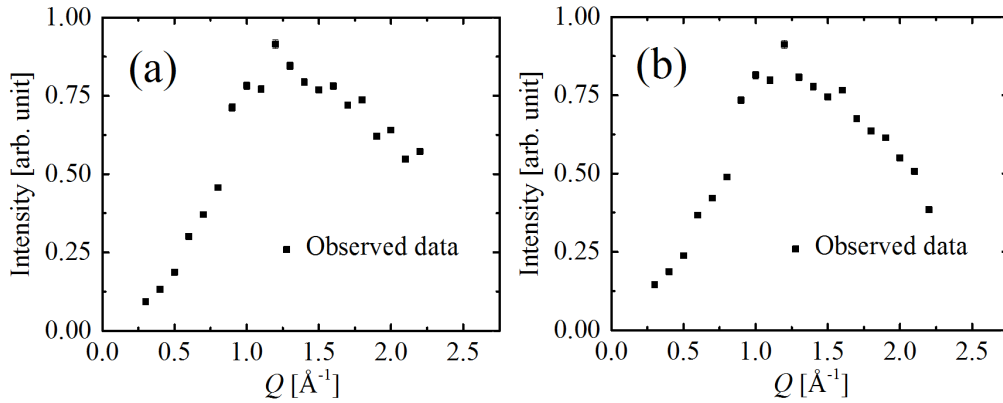


図 5.9 PELICAN 分光器を用いて  $E_i = 3.6\text{meV}$  の条件で測定した  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  粉末試料の中性子散乱強度の波数依存性。(a)  $0.3\text{ meV} < \hbar\omega < 0.6\text{ meV}$  の範囲で積算したもの。(b)  $0.6\text{ meV} < \hbar\omega < 0.9\text{ meV}$  の範囲で積算したもの。

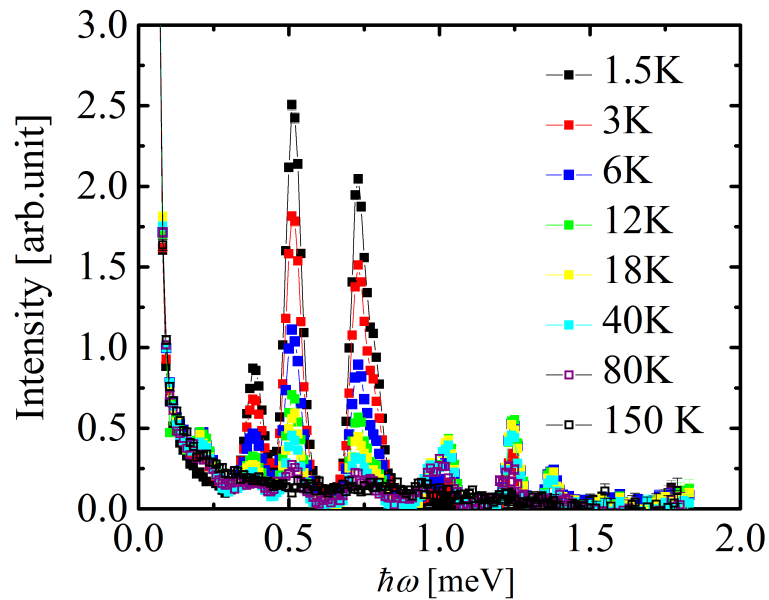


図 5.10 PELICAN 分光器を用いて  $E_i = 2.1\text{meV}$  の条件で測定された  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  粉末試料の中性子散乱強度のエネルギー依存性。 $0\text{ meV} < \hbar\omega < 2.0\text{ meV}$  の範囲を描いた。 $Q$  方向の積算範囲  $0.75\text{ \AA}^{-1} < Q < 1.25\text{ \AA}^{-1}$  である。

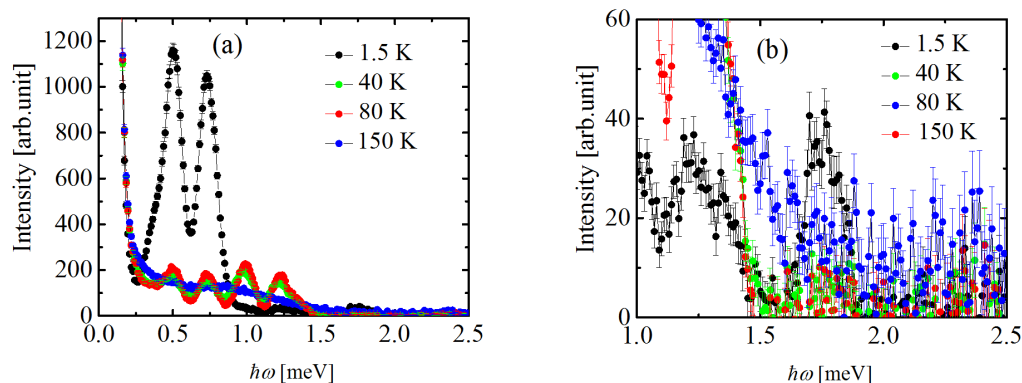


図 5.11 PELICAN 分光器を用いて  $E_i = 3.6\text{meV}$  の条件で測定した  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  粉末試料の中性子散乱強度のエネルギー依存性。(a)  $0.0\text{ meV} < \hbar\omega < 2.5\text{ meV}$  の範囲を描いた。(b)  $1.0\text{ meV} < \hbar\omega < 2.5\text{ meV}$  の範囲を描いた。これらの  $Q$  方向の積算範囲  $0.75\text{ \AA}^{-1} < Q < 1.75\text{ \AA}^{-1}$  である。

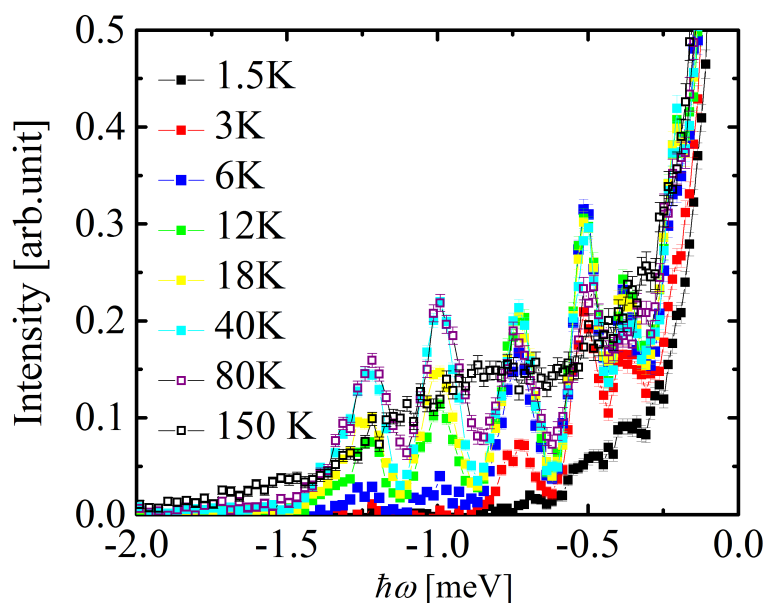


図 5.12 PELICAN 分光器を用いて  $E_i = 2.1\text{meV}$  の条件で測定した  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  粉末試料の中性子散乱強度のエネルギー依存性。 $-2.0\text{ meV} < \hbar\omega < 0.0\text{ meV}$  の範囲を描いた。 $Q$  方向の積算範囲  $0.75\text{ \AA}^{-1} < Q < 1.25\text{ \AA}^{-1}$  である。

### 散乱のエネルギー位置

図 5.10、図 5.12 で示された中性子散乱強度のエネルギー依存性のグラフを、図 5.2 の分解能を有する式 (5.1) でフィットした。そのときの自由パラメータは散乱強度およびエネルギー位置である。バックグラウンドはゼロとした。例として図 5.13 および図 5.14 に  $T = 1.5 \text{ K}$   $T = 6 \text{ K}$ 、 $T = 40 \text{ K}$  および  $T = 80 \text{ K}$  の場合を掲載する。全ての散乱ピークが分光器の分解能程度の幅を有していることがわかる。同様のフィッティングを観測した全ての温度領域で行った結果、分光器の分解能程度の幅を超える幅を有したピークは  $1.5 \text{ K} < T < 40 \text{ K}$  の領域では存在しなかった。また  $T = 80 \text{ K}$  においてはそれぞれの散乱ピークは分解能関数でよくフィットされなかったためピークがブロード化していると思われる。また  $T = 150 \text{ K}$  においてはピークが観測されていないためデータから除いた。よって  $1.5 \text{ K} \geq T \geq 40 \text{ K}$  で観測された磁気励起は磁気クラスタで説明できる。しかし  $T > 80 \text{ K}$  においては同様のスピンモデルでは説明されないと思われる。ここで観測された散乱ピークのエネルギー位置と散乱強度の温度依存性を図 5.15、図 5.16 および図 5.17 に示す。図 5.15、で示した通り、観測された散乱ピークのエネルギーはほとんど温度変化していない。 $T = 80 \text{ K}$  においては小さな変化が見えるがこれはピークのブロード化によってフィットがよくないためであると思われる。代表的な温度におけるピークエネルギーを表 5.1 および表 5.2 にまとめた。また、ピーク番号は絶対値が 0 に近い順番に  $\hbar\omega > 0$  のものについて付し、その後  $\hbar\omega < 0$  のものについて付した。また  $E_i = 3.6 \text{ meV}$  のプロファイルでのみ明確に観測された  $\hbar\omega = 1.75 \text{ meV}$  のピークの番号を k8 とする (図 5.11 参照)。どのピークもエネルギー位置に顕著な温度変化は存在しないことが見てとれる。また  $\hbar\omega > 0$  で観測されたピークのエネルギー同じ絶対値に、 $\hbar\omega < 0$  においてもまたピークが観測されている。対応するピークを図 5.15 で同色のシンボルにした。ピークエネルギーの対応はよく、観測されたエネルギーにエネルギー準位があることがわかった。しかし  $\hbar\omega < 0$  における分解能は  $\hbar\omega > 0$  に比べ低いためいくつかのピークは分離が出来ていない。特にピーク 16 とピーク 17 は図 5.14 に示される通り、ほとんど分離していないピークであるため装置分解能に比べてもエネルギー位置に対する誤差はより大きいと思われる。

また散乱強度の温度変化を図 5.16 および図 5.17 に示す。 $T = 1.5 \text{ K}$  において観測されていた励起の散乱強度は温度上昇に従って減少する。これはこれらの励起

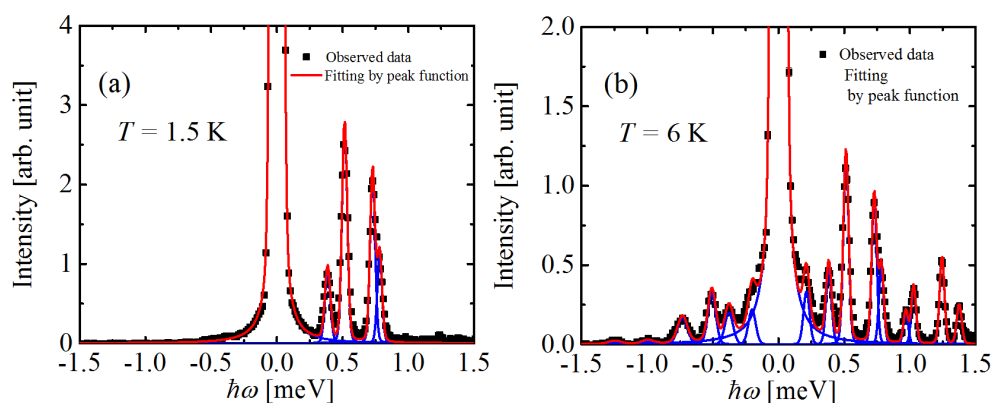


図 5.13 図 5.10 に対する図 5.2 の分解能を有する式 (5.1) によるピークフィッティング。(a) $T = 1.5$  K (b) $T = 6$  K

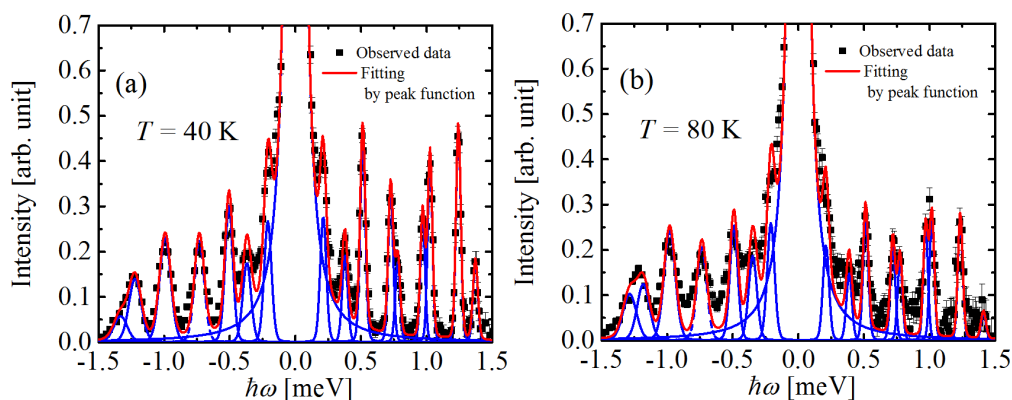


図 5.14 図 5.10 に対する図 5.2 の分解能を有する式 (5.1) によるピークフィッティング。(a) $T = 40$  K (b) $T = 80$  K

が基底状態付近からの励起であることを示唆する。またその他の散乱ピークの強度は温度上昇につれて一度大きく増加する。これは最低温では占有確率が基底状態およびその付近の状態に大きく偏っているが、温度上昇に応じて励起状態にも有限の占有確率が発生するためだと考えられる。

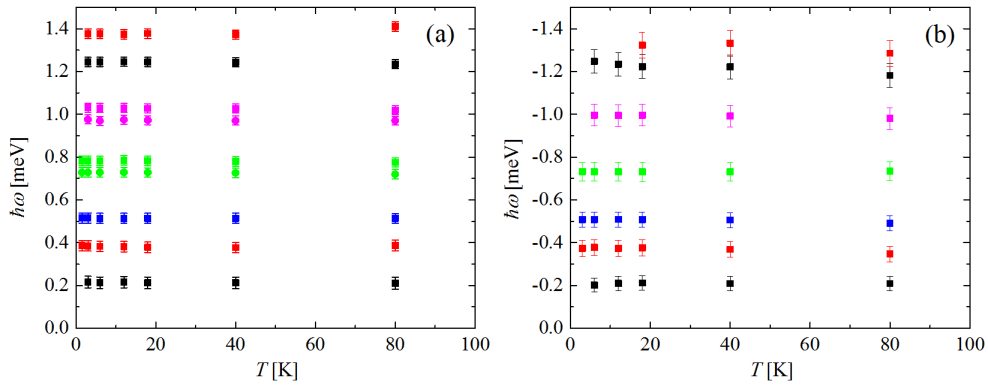


図 5.15 観測された散乱ピークのエネルギー位置の温度依存性。(a) エネルギーが正の領域。(b) エネルギーが負の領域。全てのピークのエネルギー位置は  $T < 80$  K の領域において、ほとんど温度によって変化しないことが確認出来る。またエラーバーとして装置分解能を付した。

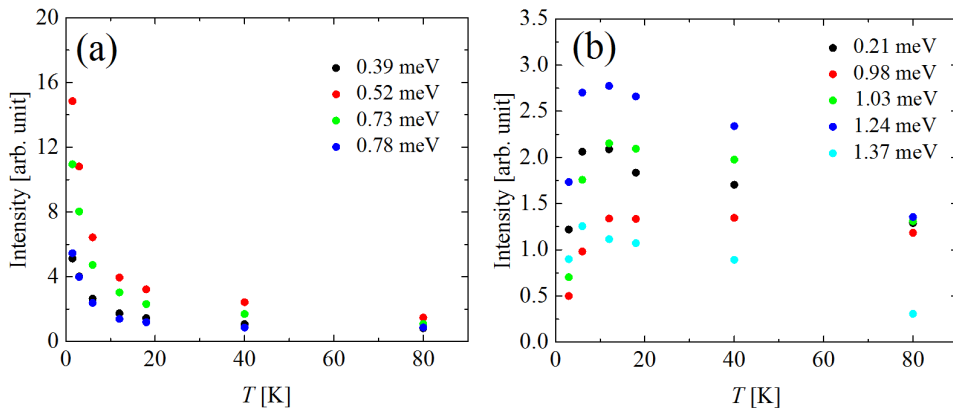


図 5.16 観測された散乱ピークの散乱強度の温度依存性。 $\hbar\omega > 0$  meV についてまとめた。(a) 最低温  $T = 1.5$  K において観測された 4 本の励起についてのプロット。(b) 最低温  $T = 1.5$  K において観測されておらず、より高温において始めて観測される 5 本の励起についてのプロット。

表 5.1 観測された散乱ピークのエネルギー位置の温度依存性。 $\hbar\omega > 0$  のものについてまとめた。

	1.5 K	18 K	40 K	装置分解能 (半値全幅)
ピーク 1	未観測	0.212 meV	0.212 meV	0.054 meV
ピーク 2	0.386 meV	0.379 meV	0.378 meV	0.049 meV
ピーク 3	0.516 meV	0.514 meV	0.514 meV	0.047 meV
ピーク 4	0.729 meV	0.728 meV	0.727 meV	0.044 meV
ピーク 5	0.782 meV	0.782 meV	0.779 meV	0.043 meV
ピーク 6	未観測	0.972 meV	0.970 meV	0.042 meV
ピーク 7	未観測	1.03 meV	1.03 meV	0.042 meV
ピーク 8	未観測	1.24 meV	1.24 meV	0.043 meV
ピーク 9	未観測	1.38 meV	1.37 meV	0.044 meV
ピーク 18	1.75 meV	実験未実施	未観測	0.136 meV

表 5.2 観測された散乱ピークのエネルギー位置の温度依存性。 $\hbar\omega < 0$  のものについてまとめた。

	3 K	18 K	40 K	装置分解能 (半値全幅)
ピーク 11	-0.20 meV	-0.21 meV	-0.21 meV	0.066 meV
ピーク 12	-0.374 meV	-0.376 meV	-0.377 meV	0.074 meV
ピーク 13	-0.508 meV	-0.508 meV	-0.505 meV	0.078 meV
ピーク 14	-0.732 meV	-0.730 meV	-0.731 meV	0.087 meV
ピーク 15	-1.00 meV	-1.00 meV	-0.99 meV	0.101 meV
ピーク 16	-1.24 meV	-1.22 meV	-1.22 meV	0.111 meV
ピーク 17	未観測	-1.32 meV	-1.33 meV	0.116 meV

### エネルギー準位

以上で確認された散乱のエネルギー位置は、当該物質のスピン系が 6 準位系であると考えた場合によく説明される。その状態を  $|E_{GS}\rangle$ ,  $|E_{1st}\rangle$ ,  $|E_{2nd}\rangle$ ,  $|E_{3rd}\rangle$ ,  $|E_{4th}\rangle$ ,  $|E_{5th}\rangle$  と仮定し、そのハミルトニアンを  $\mathcal{H}'$  とした場合、以下の通りと

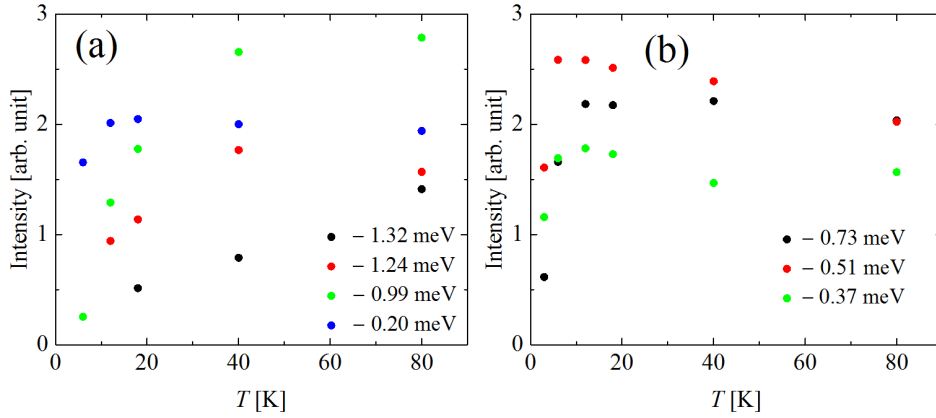


図 5.17 観測された散乱ピークの散乱強度の温度依存性。 $\hbar\omega < 0$  meV についてまとめた。

なる。

$$E_{\text{GS}} = 0.0 \text{ meV} \quad (5.2)$$

$$E_{1\text{st}} = 0.39 \text{ meV} \quad (5.3)$$

$$E_{2\text{nd}} = 0.52 \text{ meV} \quad (5.4)$$

$$E_{3\text{rd}} = 0.73 \text{ meV} \quad (5.5)$$

$$E_{4\text{th}} = 0.78 \text{ meV} \quad (5.6)$$

$$E_{5\text{th}} = 1.75 \text{ meV} \quad (5.7)$$

スピン  $S = 1/2$  の正四面体クラスタ系のエネルギー準位は、ハイゼンベルグモデルの場合二重縮退の基底状態、九重縮退の第一励起状態および五重縮退の第二励起状態の三準位である。また、中性子散乱強度の波数依存性や温度依存性は当該物質の低エネルギー励起が磁気クラスタ系によって説明されることを示唆したものであった。散乱ピークの半値幅は用いた分光器 PELICAN の分解能によって十分に説明されたこともまた当該物質の磁性が磁気クラスタ系によって説明されることを支持する。しかし  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  の実験結果は三準位系では説明が出来ずに、少なくとも六準位系を仮定しなければ説明できない。これは  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  の低エネルギー励起はスピン  $S = 1/2$  の四面体ハイゼンベルクモデルではなく何らかの摂動的な効果の影響が考慮されたものであると考えられる。次節以降においては  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  の磁性を記述するモデルについて述べていく。



## 5.3 解析

中性子散乱強度のエネルギー依存性や波数依存性、また温度依存性は  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  の低エネルギー励起が一辺  $3.3 \text{ \AA}$  の  $\text{Yb}_4$  正四面体の磁気クラスターにより説明されることを示唆する。また、結晶場の第一励起エネルギーは  $38.2 \text{ meV}$  程度であることからこのエネルギーより十分低温では二重縮退の結晶場基底状態のみを考慮すれば十分であり、擬スピン  $S = 1/2$  と見なされる。単純なハイゼンベルクハミルトニアンの場合に観測される励起に比べ、実験結果はより多くが観測されているためより複雑なハミルトニアンを有すると期待される。また前章の議論によって、擬スピン表示したとき、結晶場基底状態の異方性が磁気相互作用の異方性の原因となりうる。図 4.8 では当該物質のスピン  $S = 1/2$  四面体クラスターは 7 つの準位を持つことが示唆された。また 7 つの状態のうち高エネルギー側の 2 つの準位はほぼ同じエネルギーを有している。分裂幅は本章で議論されたものとは異っているが、そこで議論された準位の数と観測されるべき準位の数は一致しており、異方的なスピン  $S = 1/2$  四面体クラスターモデルで当該物質の磁性が記述されることを示唆する。以下では  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  の持つ対称性を考慮して持ち得るハミルトニアンを構築する。

### 5.3.1 擬スピン $S = 1/2$ ハミルトニアン

ここで二体の交換相互作用として

$$\mathcal{H}_= - \sum_{i < j} \sum_{\nu\mu} J_{ij}^{\nu\mu} S_i^\nu S_j^\mu, (i, j = 1, 2, 3, 4), (\nu, \mu = x, y, z) \quad (5.8)$$

を仮定する。また交換相互作用の各方向の絶対値を要素とするテンソルとして

$$\hat{J}_{ij} = \begin{pmatrix} J_{xx} & J_{yx} & J_{zx} \\ J_{xy} & J_{yy} & J_{zy} \\ J_{xz} & J_{yz} & J_{zz} \end{pmatrix} \quad (5.9)$$

を定義する。図 1.8 (c) に描かれた  $\text{Yb}_4$  四面体のうち 1-2 結合について考える。ここで 1-2 結合は対称性から以下の条件を満たす。

- 1) 線分 1-2 と垂直な鏡面がある。
- 2) 線分 1-2 を含む鏡面がある。
- 3) 線分 1-2 の中点に  $z$  軸を対称軸とした二回対称軸が存在する。

これらの条件に合った対称操作はそれぞれあるスピン角運動量演算子  $\mathbf{S}$  を以下のように変換する。

$$1) (S_1^x, S_1^y, S_1^z) \rightarrow (S_2^y, S_2^x, -S_2^z) \quad 2) (S_1^x, S_1^y, S_1^z) \rightarrow (-S_1^y, -S_1^x, -S_1^z) \quad 3) (S_1^x, S_1^y, S_1^z) \rightarrow (-S_2^x, -S_2^y, -S_2^z)$$

そのため変換の前後で式 (5.8) を不変に保つためにテンソル量  $\hat{J}_{12}$  は

$$\hat{J}_{12} = \begin{pmatrix} J_1 & J_3 & -J_4 \\ J_3 & J_1 & -J_4 \\ J_4 & J_4 & J_2 \end{pmatrix} \quad (5.10)$$

という制限を受ける。

またそれぞれの結合は同様にして

$$\hat{J}_{13} = \begin{pmatrix} J_1 & -J_4 & J_3 \\ J_4 & J_2 & J_4 \\ J_3 & -J_4 & J_1 \end{pmatrix} \quad (5.11)$$

$$\hat{J}_{14} = \begin{pmatrix} J_2 & J_4 & J_4 \\ -J_4 & J_1 & J_3 \\ -J_4 & J_3 & J_1 \end{pmatrix} \quad (5.12)$$

$$\hat{J}_{23} = \begin{pmatrix} J_2 & J_4 & -J_4 \\ -J_4 & J_1 & -J_3 \\ J_4 & -J_3 & J_1 \end{pmatrix} \quad (5.13)$$

$$\hat{J}_{24} = \begin{pmatrix} J_1 & -J_4 & -J_3 \\ J_4 & J_2 & -J_4 \\ -J_3 & J_4 & J_1 \end{pmatrix} \quad (5.14)$$

$$\hat{J}_{34} = \begin{pmatrix} J_1 & -J_3 & -J_4 \\ -J_3 & J_1 & J_4 \\ J_4 & -J_4 & J_2 \end{pmatrix} \quad (5.15)$$

となる。 $J_4$  は反対称な異方性相互作用項であり Dzyaloshinsky-守谷相互作用と同一の形式をしている [91, 92]。ここでは上記の二体交換のみを考慮したスピンハミルトニアンを用いて実験結果と比較を行う。

### 5.3.2 解析方法

式 ( 5.8 ) で表されたスピンハミルトニアンおよび中性子散乱強度の計算値の表式 ( 2.38 )、及び式 (2.39) を用いて相互作用パラメータ  $J_1, J_2, J_3, J_4$  を決定した。図 5.18 (a) に表された  $T = 1.5$  K のときの中性子散乱強度のエネルギー依存性の実験値をフィッティングデータとして採用した。非線形最小 2 乗法としては遺伝的アルゴリズムを用いた。また、補助的なデータとして磁化率を参照した。これは SQUID 素子を利用した Quantum Design 社の磁性測定装置 MPMS を用いて室温から 1.8 K まで測定したものである。磁場は 0.1 T とした。

### 5.3.3 解析結果

式 ( 5.8 ) で表されたスピンハミルトニアンを用いて図 5.18 (a) に示された実験値に対するフィッティングの結果、相互作用は以下のように決まった。

$$J_1 = -0.570 \pm 0.033 \text{ meV} \quad (5.16)$$

$$J_2 = -0.558 \pm 0.028 \text{ meV} \quad (5.17)$$

$$J_3 = 0.000 \pm 0.023 \text{ meV} \quad (5.18)$$

$$J_4 = 0.113 \pm 0.014 \text{ meV} \quad (5.19)$$

また、ここでパラメータを変化させることで  $\chi^2$  値が倍になる値の幅をエラーバーとした。このときの中性子散乱強度の計算結果を図 5.18、図 5.20 および図 5.22 に示す。図 5.23 にこのときのエネルギー準位図を示す。図の左側に  $-0.57$  meV 交換相互作用を有するスピン  $S = 1/2$  反強磁性四面体クラスタのハイゼンベルクハミルトニアンのエネルギー準位を描き、また本研究によって得られたハミルトニアンのエネルギー準位を右側に描いた。等方的なスピン系を仮定したハイゼンベルクハミルトニアンで縮退していたいくつかの準位は、 $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  においては分裂している。九重に縮退していた第一励起状態は四本の状態に分裂している。また五重に縮退していた第一励起状態は三重縮退の状態と二重縮退の状態に分裂する。基底状態は同様にして二重縮退の状態を保つが波動関数は式 (4.50) および式

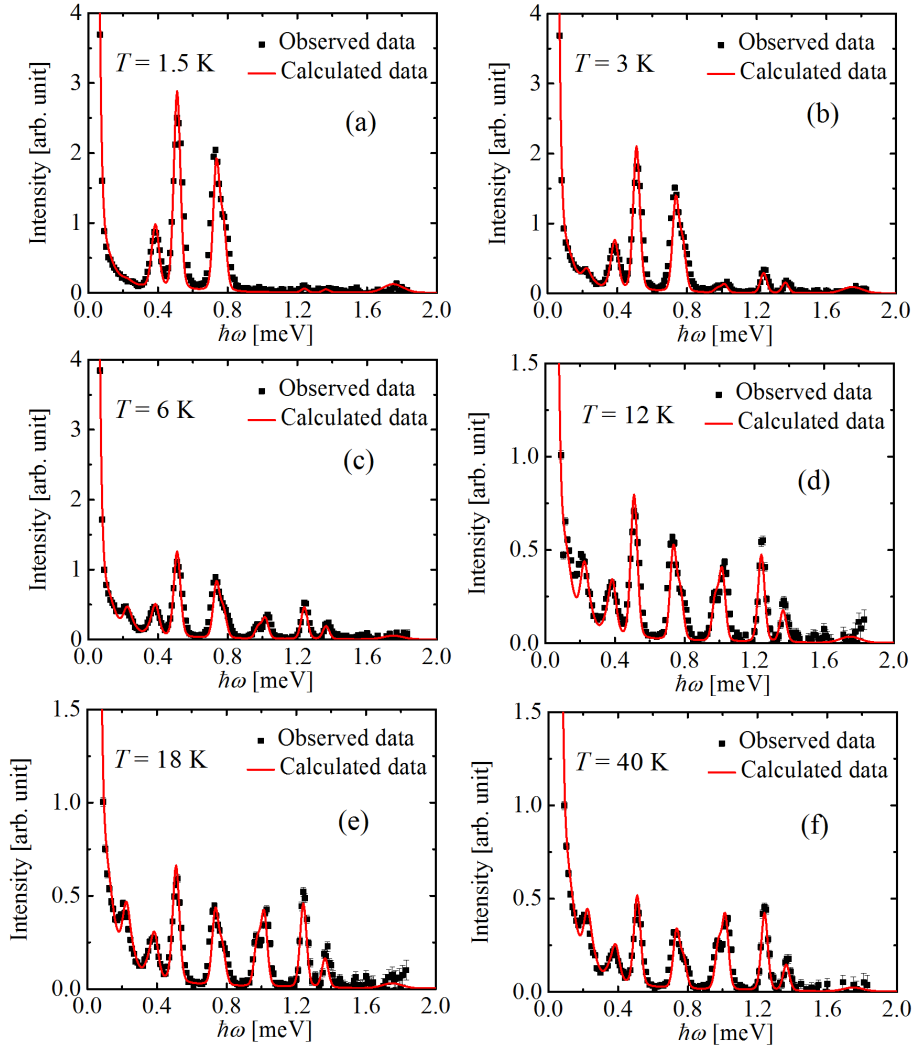


図 5.18 PELICAN 分光器を用いて  $E_i = 2.1\text{meV}$  の条件で測定した各温度の  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  粉末試料の中性子散乱強度のエネルギー依存性。  $0.75 \text{ \AA}^{-1} < Q < 1.25 \text{ \AA}^{-1}$  の範囲で積算した実験値をシンボルで表し、計算値を実線で表す。それぞれの温度は (a) 1.5 K, (b) 3 K, (c) 6 K, (d) 12 K, (e) 18 K, (f) 40 K である。

(4.51) で表される状態とは異なる。基底状態は

$$\begin{aligned}
|GS\rangle_1 = & +(0.0179 + 0.0905i) |\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle \\
& + (-0.0179 - 0.0905i) |\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + (0.466 + 0.311i) |\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\rangle \\
& + (0.0905 - 0.0179i) |\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle + (-0.223 - 0.154i) |\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\rangle \\
& + (-0.223 - 0.154i) |\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\rangle + (0.0179 + 0.00905i) |\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow\rangle \\
& + (-0.0905 + 0.0179i) |\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\rangle + (-0.223 - 0.154i) |\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle \\
& + (-0.223 - 0.154i) |\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + (-0.0179 - 0.00905i) |\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow\rangle \\
& + (0.466 + 0.311i) |\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle + (0.0905 - 0.0179i) |\downarrow\downarrow\uparrow\downarrow\rangle \\
& + (-0.0905 + 0.0179i) |\downarrow\downarrow\downarrow\uparrow\rangle
\end{aligned} \tag{5.20}$$

$$\begin{aligned}
|GS\rangle_2 = & (-0.00337) |\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\rangle + (0.0376 - 0.0376i) |\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle \\
& + (-0.0376 + 0.0376i) |\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + (0.151i) |\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\rangle \\
& + (0.0376 + 0.0376i) |\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle + (0.483) |\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\rangle \\
& + (-0.483) |\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\rangle + (0.0376 - 0.0376i) |\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow\rangle \\
& + (-0.0376 - 0.0376i) |\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\rangle + (-0.483) |\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle \\
& + (0.483) |\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + (-0.0376 + 0.0376i) |\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow\rangle \\
& + (-0.151i) |\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle + (0.0376 + 0.0376i) |\downarrow\downarrow\uparrow\downarrow\rangle \\
& + (-0.0376 - 0.0376i) |\downarrow\downarrow\downarrow\uparrow\rangle + (-0.00337) |\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\rangle
\end{aligned} \tag{5.21}$$

であり、それらの  $S_{\text{total}}$  の期待値は 0.122 である。これが有限の値をとるのは式 (5.9) の非対角項がゼロとならないためである。また、正四面体クラスターの仮定の範囲では系のハミルトニアン<sup>2</sup>の二重縮退は解かれな<sup>3</sup>いため、これらは縮退している。

図 5.19 は  $E_i = 2.1$  meV、3.6 meV のときの中性子散乱断面積の計算値である。温度は  $T = 1.5$  K である。図 5.3(a) および図 5.5(a) で示された実験値とよく合っている。以下ではその詳細を見る。

図 5.18 および図 5.20 は、 $E_i = 2.1$  meV における  $T = 1.5$  K, 3 K, 6 K, 12 K, 18 K, 40 K, 80 K, 150 K における中性子散乱断面積の実験値と計算値の比較である。また、図 5.21 は  $E_i = 3.6$  meV における中性子散乱断面積の実験値と計算値の比較である。これらの図より  $1.5$  K  $< T < 40$  K においては計算値をよく再現していることが確認できる。5.18 (a) の図で  $0.3$  meV  $< \hbar\omega < 0.8$  meV の範囲に確認された強い散乱強度を有する励起は全て基底状態から励起状態への遷移であることがわかった。また、図 5.21 におけるもっとも高いエネルギーに存在する励起

である  $E_i = 1.75$  meV におけるものもまた実験値と計算値がよく一致している。この励起は仮に系がハイゼンベルクハミルトニアンで記述される場合には観測されない励起である。この励起は計算によると二重縮退の状態と三重縮退の状態に分裂した状態の二状態存在するが、その固有エネルギーにはほとんど差異はないためピークは分離されずに観測された。

また、図 5.18 で示した  $T = 80$  K および  $T = 150$  K における散乱強度の計算値は実験値をよく再現していない。これは  $\text{Yb}^{3+}$  イオンに対して擬スピン  $S = 1/2$  とする仮定が、これらの温度域では実際を反映していないためであると考えられる。前章において述べた議論によって結晶場状態は 4 本のクラマース二重項に分裂している。その励起状態の固有エネルギー 38.2 meV, 55.0 meV, 68.3 meV であることがわかっている。そのためある温度における各結晶場状態の占有確率は計算が可能である。 $T < 40$  K の温度域においては結晶場基底状態の占有率  $P_{\text{GS}}$  は  $P_{\text{GS}}(T < 40 \text{ K}) > 0.999$  である。しかし  $T = 80$  K においては  $P_{\text{GS}}(T = 80 \text{ K}) = 0.995$  である。また  $T = 150$  K においては  $P_{\text{GS}}(T = 150 \text{ K}) = 0.931$  である。 $T = 80$  K においては占有率はかなり高いが 5.18 (a) を参照すると計算値と実験値はよく一致しておらずスピン  $S = 1/2$  の仮定は十分ではないことがわかった。 $T = 150$  K においてもなお結晶場基底状態は 9 割以上の占有率を持つが、実験結果はスピン  $S = 1/2$  の仮定による計算値とは多きく異っており、 $T > 150$  K においては結晶場励起状態を考慮しなければ実験結果を説明できないことが示唆された。

$T = 1.5$  K,  $E_i = 3.6$  meV における中性子非弾性散乱スペクトルを  $0.25 \text{ meV} < \hbar\omega < 0.95 \text{ meV}$  の範囲で積算したときの中性子散乱強度の波数依存性の実験値と計算値の比較を図 5.22 に示す。計算値はよく合っており、波数依存性もまた  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  の磁性はスピン  $S = 1/2$  正四面体磁気クラスターで記述出来ることを示唆するものであった。

同様のハミルトニアンを用いて計算した磁化率の温度変化を図 5.24 に示す。ここでは上記のハミルトニアンに対して等方的なゼーマン項

$$\mathcal{H}_{\text{Zeeman}} = g_{\text{eff}}\mu_B \mathbf{H} \cdot \sum_i \mathbf{S}_i \quad (5.22)$$

を加えたハミルトニアンを用いた。 $g_{\text{eff}}$  は有効  $g$  因子である。 $\mathbf{H}$  は印加磁場でありここでは  $H = 0.1$  T である。またこれらから得られる四面体磁化クラスターの

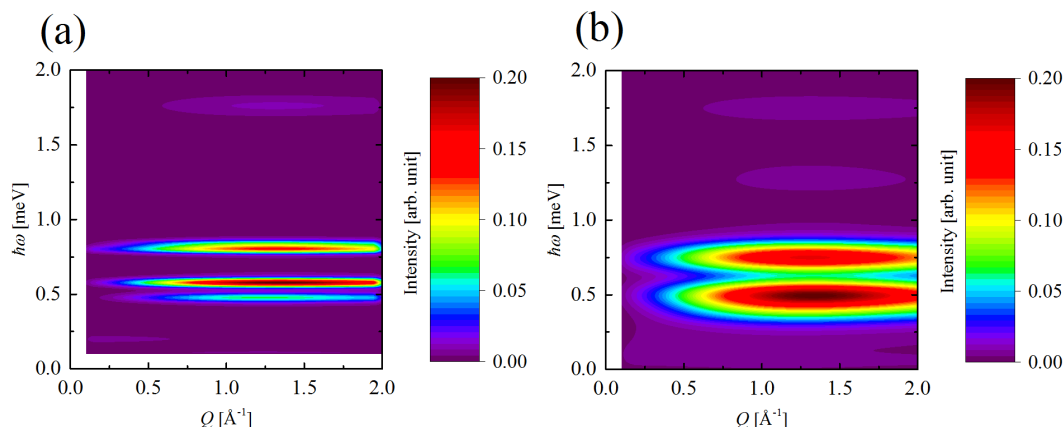


図 5.19 (a)  $E_i = 2.1$  meV、(b)  $E_i = 3.6$  meV における中性子散乱断面積の計算値のコンターマップ。温度は  $T = 1.5$  K とした。

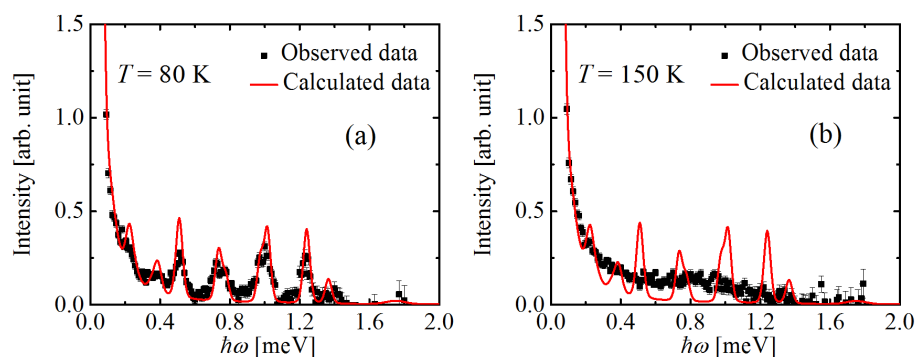


図 5.20 PELICAN 分光器を用いて  $E_i = 2.1$  meV の条件で測定した各温度の  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  粉末試料の中性子散乱強度のエネルギー依存性。  $0.75 \text{ \AA}^{-1} < Q < 1.25 \text{ \AA}^{-1}$  の範囲で積算した実験値をシンボルで表し、計算値を実線で表す。それぞれの温度は (a) 80 K, (b) 150 K である。

磁化率を  $\chi_{\text{tetra}}$  としたとき実験値と比較する計算値  $\chi$  は

$$\chi = \chi_{\text{tetra}} + \chi_0 \quad (5.23)$$

とした。 $\chi_0$  は反磁性磁化率と Van Vleck の磁化率の和である。本解析においては  $\chi_0$  と  $g_{\text{eff}}$  は自由パラメータであり、 $\chi_0 = 6 \times 10^{-3} \text{ emu/Yb-mol}$ 、 $g_{\text{eff}} = 2.6$  と置いた。図 5.24 において、計算値は実験結果をよく再現している。

大阪大学基礎工学研究科木村研究室木村氏らによって測定された 0.5 K におけ

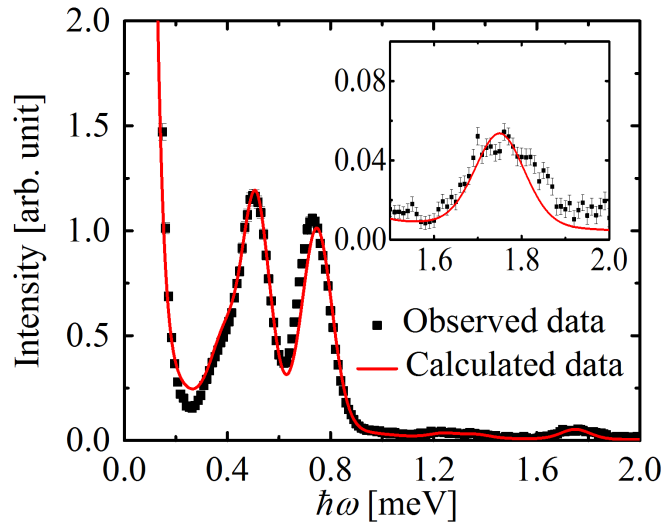


図 5.21 PELICAN 分光器を用いて  $E_i = 3.6\text{meV}$  の条件で測定した各温度の  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  粉末試料の中性子散乱強度のエネルギー依存性。  $0.75 \text{ \AA}^{-1} < Q < 1.25 \text{ \AA}^{-1}$  の範囲で積算した実験値をシンボルで表し、計算値を実線で表す。ここでは温度は  $1.5 \text{ K}$  である。挿入図は高エネルギー領域における拡大図である。

る粉末試料の磁化の測定値 [93] と、中性子散乱実験によって得られた相互作用パラメータおよび式 (5.22) で示される等方的な  $g$  因子を有するゼーマン項を考慮して計算した値の比較をを図 5.25 に示す。磁化曲線は物性研究所榊原研究室でファラデー法によって測定された。ここで  $g$  因子は  $2.6$  とし、Van Vleck の磁化率は  $0.0121 \text{ (emu/Ybmol)}$  とした。  $H > 5 \text{ T}$  の領域においてはよくあっているが、それ以上の磁場領域においてはよくあっていない。これは磁化もまた空間的な異方性の影響を受けているためだと思われる。ここで  $g$  因子の異方性について考える。  $\text{Yb}^{3+}$  イオンの空間的異方性は各サイトによって異なる。各サイトの局所座標系を  $(X, Y, Z)$  で示す。また、以下ではこのローカル座標系の任意の軸を  $A$  とし、その方向の単位ベクトルを  $\mathbf{A}$  とする。  $X, Y$  方向の  $g$  因子を  $g_{\perp}$ 、  $Z$  方向の  $g$  因子を  $g_{\parallel}$  とする。ここである座標系  $(X', Y', Z')$  において  $Z'$  方向に磁場  $\mathbf{H} = H\hat{\mathbf{Z}}'$  を印加し同方向に磁化を測定する場合を考える。ここで  $\hat{\mathbf{Z}}'$  は  $Z'$  方向の単位ベクトルを表す。そのとき擬スピン演算子に対するゼーマン項  $\mathcal{H}'_{\text{Zeeman}}$  は

$$\mathcal{H}'_{\text{Zeeman}} = g_{\perp} H_X S_X + g_{\perp} H_Y S_Y + g_{\parallel} H_Z S_Z \quad (5.24)$$



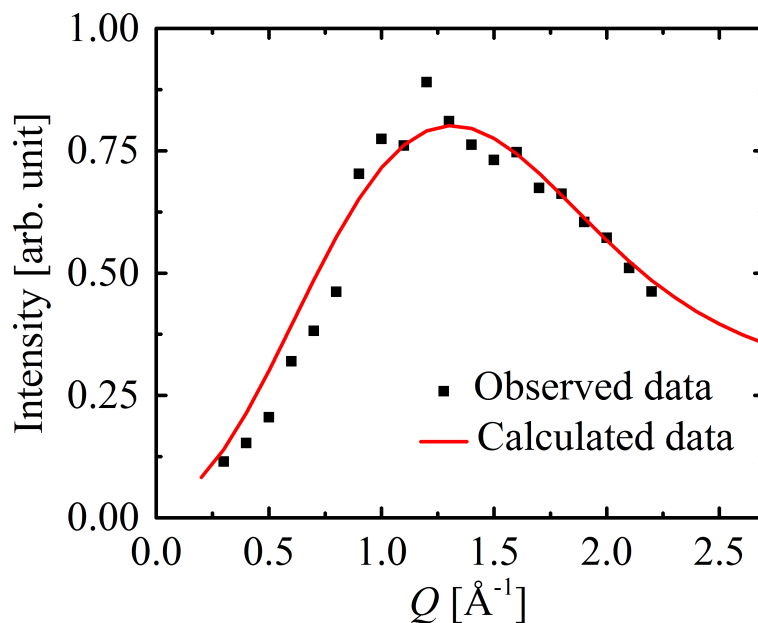


図 5.22 PELICAN 分光器を用いて  $E_i = 3.6\text{meV}$  の条件で測定した  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  粉末試料の中性子散乱強度の波数依存性。シンボルは中性子散乱強度を  $0.25\text{ meV} < \hbar\omega < 0.95\text{ meV}$  の範囲で積算したものである。また、計算値を実線で表した。

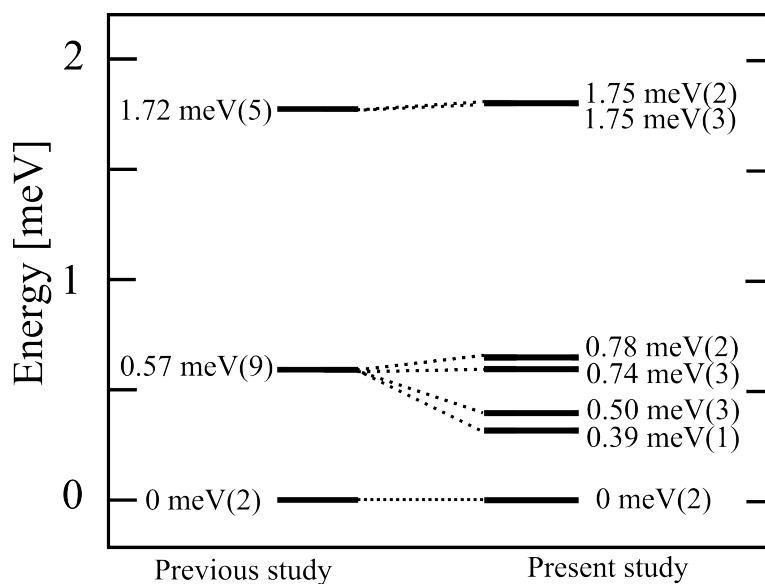


図 5.23  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  のエネルギー準位図。先行する磁化・比熱測定によって得られたものと本中性子散乱研究によって得られたものの比較。

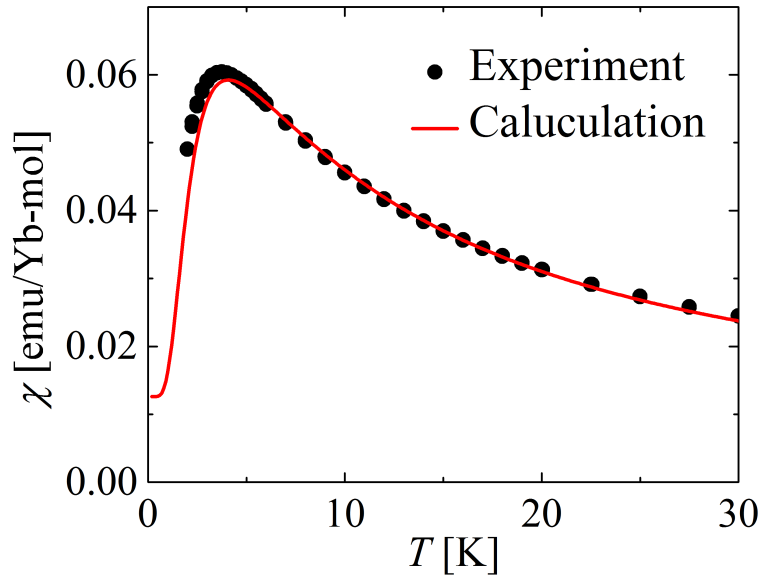


図 5.24  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  の磁化率。黒点が実験値であり赤線が計算値である。

である。 $g$  因子の異方性の主軸はローカル座標系であるが、磁化の計算値を求めるために量子化軸を座標系  $(X', Y', Z')$  へ変換する必要がある。そのため  $S_{\alpha'} = \mathbf{S} \cdot \boldsymbol{\alpha}'$  を利用して表わす。

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}'_{\text{Zeeman}} &= g_{\perp}(\mathbf{H} \cdot \mathbf{X})(\mathbf{S} \cdot \mathbf{X}) + g_{\perp}(\mathbf{H} \cdot \mathbf{Y})(\mathbf{S} \cdot \mathbf{Y}) + g_{\parallel}(\mathbf{H} \cdot \mathbf{Z})(\mathbf{S} \cdot \mathbf{Z}) \\
 &= \sum_A g_A (\mathbf{H} \cdot \mathbf{A})(\mathbf{S} \cdot \mathbf{A}) \\
 &= \sum_A g_A (H \hat{\mathbf{Z}}' \cdot \mathbf{A})(\mathbf{S} \cdot \mathbf{A}) \quad (5.25)
 \end{aligned}$$

また

$$(\hat{\mathbf{Z}}' \cdot \mathbf{A})(\mathbf{S} \cdot \mathbf{A}) = (\hat{\mathbf{Z}}' \cdot \mathbf{A})((S_{X'} \hat{\mathbf{X}}' + S_{Y'} \hat{\mathbf{Y}}' + S_{Z'} \hat{\mathbf{Z}}') \cdot \mathbf{A}) \quad (5.26)$$

である。ここで  $\hat{\mathbf{X}}', \hat{\mathbf{Y}}'$  は  $X', Y'$  方向の単位ベクトルを表す。以上の  $\mathcal{H}'_{\text{Zeeman}}$  を利用して  $g_{\perp} = 2.78$  および  $g_{\parallel} = 2.22$  としたときの結果を図 5.26 に示す。磁化曲線をよく説明する。ここで Van Vleck の磁化率は  $0.0121$  (emu/mol – Yb) とした。以上の磁気測定の結果もまた  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  の磁性は正四面体磁気クラスターで記述されることを示唆する。また  $g$  因子の異方性は容易面的であり中性子散乱実験による結晶場励起の観測によって決定された結果と定性的に一致する。

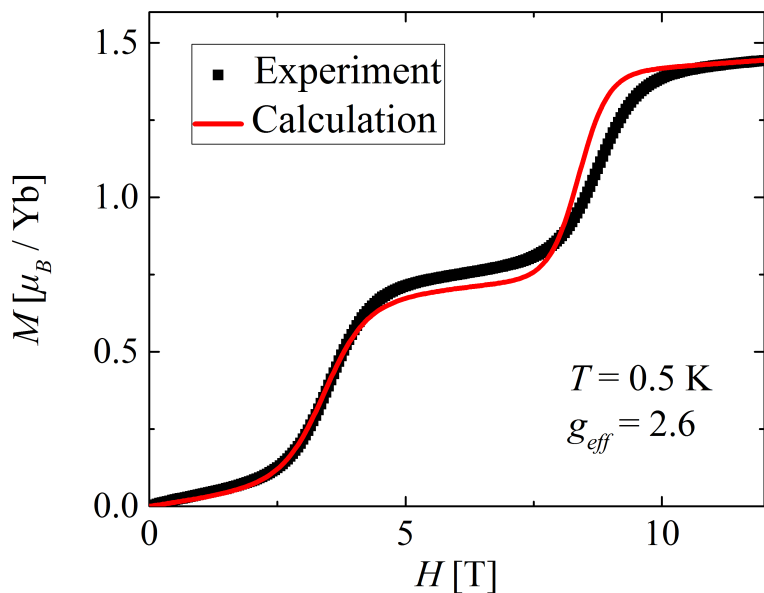


図 5.25  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  の磁化。黒点が実験値である [93]。また、中性子散乱実験によって得られた相互作用パラメータに加えて等方的な  $g$  因子  $g_{eff}$  を有するゼーマン項 (5.22) を用いて計算した結果を赤線に示す。これらの測定は木村氏によってなされたが、本学位論文及び、学位論文を元にした投稿論文でのデータ使用の承諾を得ている。

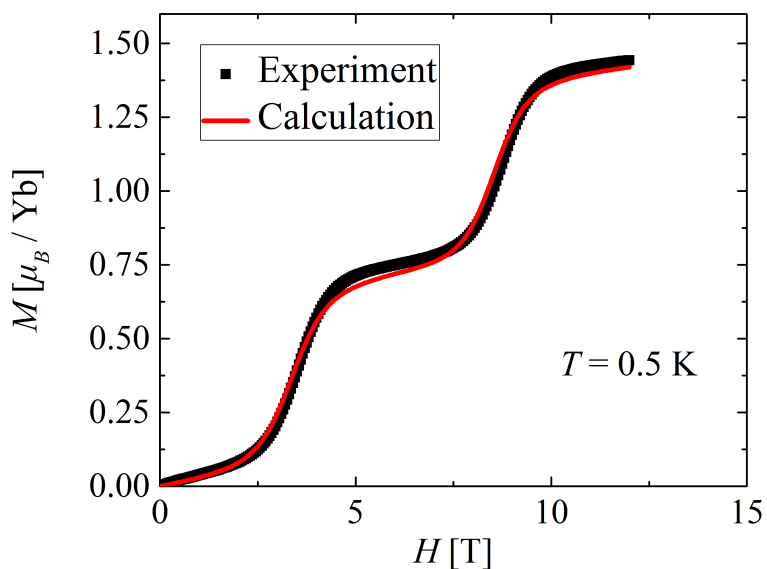


図 5.26  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  の磁化 [93]。黒点が実験値である。また、中性子散乱実験によって得られた相互作用パラメータに加えて異方的な  $g$  因子を有するゼーマン項を用いて計算した結果を赤線に示す。 $g$  因子はそれぞれ  $g_{\perp} = 2.78$ ,  $g_{\parallel} = 2.22$  である。

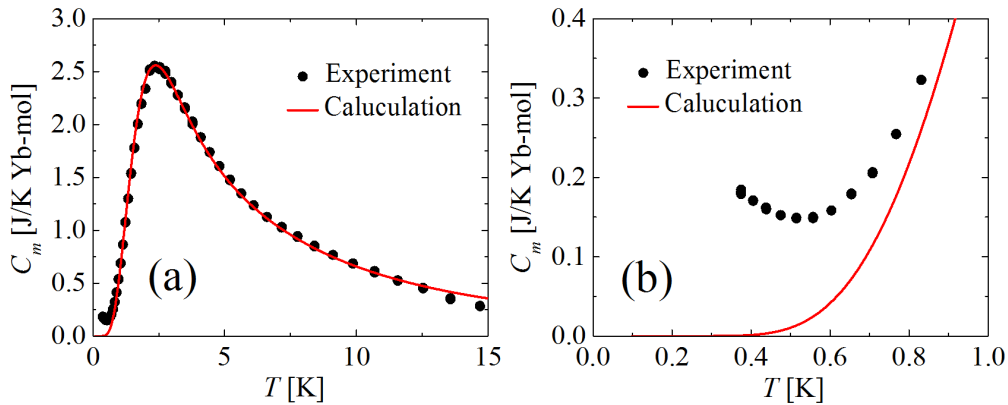


図 5.27  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  の磁気比熱。黒点が実験値であり赤線が計算値である。(a)  $0 \text{ K} < T < 15 \text{ K}$  の図。(b)  $0 \text{ K} < T < 1 \text{ K}$  の図。

## 5.4 考察

### 5.4.1 磁気基底状態の分裂

ここまでの議論によると、 $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  のスピン基底状態は二重縮退であるとされた。しかし絶対零度まで基底状態の縮退が保たれることは許されない。このため何らかの縮退開放機構が存在すると考えられる。

ここで緩和法を用いて測定された比熱の実験値 [69] と、本研究によって得られた磁気クラスタのハミルトニアン (式 (5.8)) による計算値を比較を行う。磁気相互作用の値は式 (5.16)、式 (5.17)、式 (5.18)、式 (5.19) を用い、比熱の計算の際には式 (1.29) を用いた。図 5.27 に比熱の実験値と計算値の比較を示す。測定値  $\text{Ba}_3\text{Lu}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  に対する比熱の実験値を用いて比熱の測定値から磁気比熱  $C_m$  を取り出している。  $1 \text{ K} < T < 15 \text{ K}$  の領域においては計算値は実験値をよく再現している。中性子散乱の実験が実施された最低温度は  $1.5 \text{ K}$  である。また中性子散乱実験の結果は  $1.5 \text{ K} < T < 40 \text{ K}$  の領域においては計算値によってよく再現されており、やはりこの温度領域においては本研究によって得られたスピン  $S = 1/2$  の四面体磁気クラスタのハミルトニアンによって  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  のスピン系が説明されると考えられるであろう。しかし  $T < 1 \text{ K}$  における比熱の計算値は実験値をよく再現しない。これはこの程度のエネルギーに縮退開放メカニズムが系に存在

することを示す。縮退開放のメカニズムには種々の要因が考慮出来るが、本研究では格子歪みによるものと、四面体間相互作用によるものを検討した。

これまでの議論においては  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  の磁性を支配する一辺  $3.3 \text{ \AA}$  の  $\text{Yb}_4$  四面体は、正四面体  $S = 1/2$  の正四面体磁気クラスタ系を仮定してきた。この仮定のもとでは基底状態の縮退は開放されない。しかし、絶対零度において現実の物質ではエントロピーは必ずゼロに向かうためにその縮退は開放されるべきである。ここでより詳細な議論のために低温比熱測定の結果を参照する。また、これらは大阪大学基礎工学研究科木村研究室木村氏、物性研究所中辻研究室松本氏らによって測定された結果であり、その提供を受けたものである。また測定手法は熱緩和法であり、最低測定温度は  $T_{\text{base}} = 24.3 \text{ mK}$  である。図 5.28 (a) に実験結果を示す。最低温に二次転移を示唆するような比熱の振舞いは観測されていない。また

$$S(T) = \int_{T_{\text{base}}}^T \frac{C}{T} dT \quad (5.27)$$

によって計算されたエントロピー変化を図 5.28 (b) に示す。気体定数を  $R$  として

$$S(W = 2) = \frac{R}{4} \log 2 \quad (5.28)$$

に赤い実線を引いた。ここで状態数を  $W$  とした。これは  $\text{Yb}_4$  が正四面体磁気クラスタを形成しているという仮定による基底状態のエントロピーである。最低温度までのエントロピー変化と同程度の値を有しており、基底二重項の縮退開放過程が測定されたと考えられる。

本研究の中性子散乱実験によって決定されたエネルギー準位に対して仮想的なエネルギーギャップ  $E_g$  を導入する。 $E_g = 0.012 \text{ meV}$  とした場合の比熱の計算値を図 5.28 (a) の赤い実線に示す。計算値のショットキー的な比熱に比べ実験値はブロードである。すべての  $\text{Yb}_4$  四面体の磁気クラスタハミルトニアン の仮定においては縮退する基底状態付近の二状態のエネルギーギャップが全ての四面体に対して一様な定数を有する可能性を否定する。また、そのためそれらの縮退開放過程は結晶全体に及ぶ  $\text{Yb}_4$  四面体の一様な歪みが原因ではないことを示唆する。

ここでエネルギーギャップがそれぞれの四面体において異なる値を有する可能性と基底状態付近においては励起が分散を有する可能性を検討するために、エネルギーギャップ  $E_g$  が分布を有する場合について考慮する。定数を  $E_C$ 、ローレンツ分布に従う乱数により生成された数を  $E_L$  とし、 $E_g = E_C + E_L$  としてエネルギーギャップを導入した。 $E_C = 0.01 \text{ meV}$ 、 $E_L$  の半値全幅は  $0.016 \text{ meV}$  とし

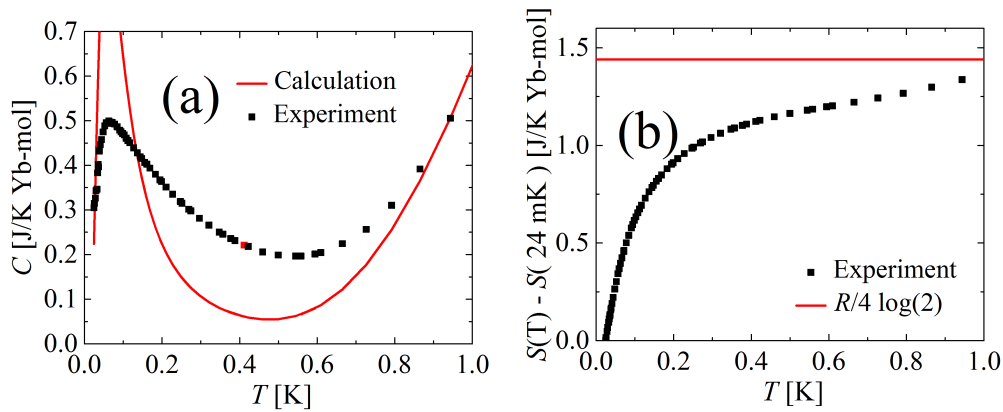


図 5.28 (a)  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  の低温比熱。黒点が実験値 [93] であり赤線が計算値である。ここでは  $E_g = 0.012\text{meV}$  とした。(b)  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  の低温におけるエントロピー変化。これらの測定は木村氏および松本氏によってなされたが、本学位論文及び、学位論文を元にした投稿論文でのデータ使用の承諾を得ている。

た。エネルギーギャップやその分布の温度変化は考慮していない。また、 $E_g$  が負の値を有する場合には基底状態がいれかわる。比熱とエントロピーのそれぞれに対して実験値と計算値を比較を、図 5.29 に示す。それぞれについてはよく再現してはいないが、実験値の温度変化の振舞いと定性的な一致が見られる。また、比熱のブロードなピークの高さについては定量的な一致が見られ、結晶全体に及ぶ  $\text{Yb}_4$  四面体の一様な歪みを仮定した計算に比べよく実験を再現している。格子揺らぎや四面体間相互作用の効果によって、当該物質の基底状態付近は一様な二準位系とならずエネルギーギャップは大きさに分布を持つ可能性、あるいは分散を有する可能性が示唆された。

#### 5.4.2 スピニャンテラー効果

$S = 1/2$  の正四面体磁気クラスタ系の基底状態の縮退開放機構としてスピニャンテラー効果として知られる結晶構造の歪みが現われることが期待される [15,94,95]。また当該物質は中性子散乱研究によって得られた基底状態は二重に縮退していた。比熱とエントロピーの温度変化は、その二重縮退状態が極低温で開放されることを示唆する。そのため当該物質は  $S = 1/2$  の四面体スピン系において理論的に提唱されたスピニャンテラー効果の直接的な実験的実証の候補となり

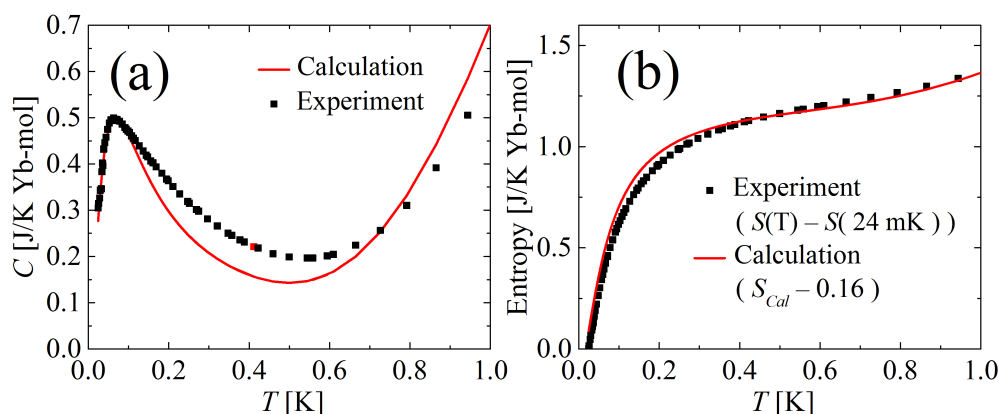


図 5.29 (a)  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  の低温比熱。(b)  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  のエントロピー変化。それぞれ黒点が実験値 [93] であり赤線が計算値である。ここでは分布があるエネルギーギャップを仮定した。(本文参照)

得るだろう。

中性子散乱実験の分解能では縮退しているとされた 2 つの状態は式 (1.7) によって分裂しており、エネルギーギャップはそれぞれの四面体クラスターで違った値を取ると考えられる。これは  $T < 1 \text{ K}$  の比熱のブロードなピークの振舞いと、そこから示唆された分布を持つエネルギーギャップを定性的に説明する。そのため当該物質中では、 $S = 1/2$  正四面体スピン系の仮定のもとでは縮退する基底状態が、スピニャーンテラー効果によって分裂していると考えられる。

また図 5.29 に示された比熱の実験値と計算値の一致があまりよくない理由は、仮定した単純なモデルが当該物質物性を十分に反映していないためだと考えられる。本研究においてはすべての温度に対して一律なエネルギーギャップの分布を仮定している。しかしその分布が格子振動を起源とする場合には、温度に強い影響を受ける。そのため、格子振動によって比熱のピークがブロード化しているとしたら、その温度変化を良く合わせるためには格子振動の効果を十分に反映したモデルを考慮した詳細な研究が必要となる。

以上のようにして  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  ではスピニャーンテラー効果による正四面体スピン系の動的またはランダムな静的な歪みの存在が期待できる。しかし 50 K において結晶構造相転移が起きる  $S = 1$  のパイロクロア構造を有するスピネル化合物  $\text{ZnV}_2\text{O}_4$  [16, 17, 96–98] や  $\text{MgV}_2\text{O}_4$  [17, 96, 98, 99] とは対照的に、比熱測定

においては 0.05 K まで、磁化率の測定は 0.1 K まで相転移が確認されておらず、構造の歪みもまた報告されていない [93]。これは  $S = 1$  のパイロクロア構造が  $S = 1/2$  四面体系の頂点を重ねることによって記述されるのに対し、当該物質の磁性が  $S = 1/2$  の純粋な孤立スピン系で記述できること、四面体を形成する  $\text{Yb}^{3+}$  イオンの配位子の  $\text{O}^{2-}$  をそれぞれの四面体内では共有するが他の四面体に属する  $\text{Yb}^{3+}$  イオンとは共有しないことによって  $\text{Yb}_4$  四面体はよく孤立し、結晶全体で歪みを共有しないためと考えられる。

エネルギーギャップの分布の起源として考え得るもっとも単純な機構は静的ヤーンテラー効果によって四面体は歪むが、その歪み方はそれぞれの四面体で異なり、ランダムネスが存在することであろう。ランダムネスによってそれぞれの四面体を記述するハミルトニアンに差異が現れ、その固有エネルギーの差異が比熱のブロードなピークとして観測されたと考えられる。

スピニヤーンテラー効果によって常磁性相から反強磁性長距離秩序相へ相転移するスピネル化合物  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  の常磁性相においては、超音波測定によって弾性定数の異常が観測されており、それは動的スピニヤーンテラー効果によるものだと考えられている [100]。また、軌道における通常のヤーンテラー効果を考慮した際には、配位子が共有されない場合、静的ヤーンテラー効果による構造相転移が抑制され動的ヤーンテラー効果が観測され得る [94]。  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  においては  $\text{Yb}_4$  正四面体が配位子を含めてよく孤立している。そこで当該物質においては動的スピニヤーンテラー効果が縮退開放過程の候補となる。

上述した静的ヤーンテラー効果によるランダムな歪みのシナリオを中性子散乱実験や比熱実験の結果によって否定することは出来ない。ここで、四面体の歪みにランダムネスが存在するという事は同程度のエネルギーを持った状態が基底状態付近に多数存在することと等価である。有限温度の少数系においてはトンネル効果によってそれらの状態間の遷移が十分に起きるだろう。そのため有限温度の少数系に限った場合においては双方のシナリオは非常に似通っており、双方共に格子の歪みにゆらぎが存在することとなる。どちらのシナリオにおいても、また双方が同時に起きたとしても縮退開放はスピニヤーンテラー効果による格子のゆらぎが原因となる。

格子のゆらぎは、それと共鳴した次々と一重項対が組み替わる磁気状態を誘起するだろう。そのため当該物質の有限温度における縮退開放は Resonating Valence Bond 状態と類似した一重項の共鳴状態の生成によるものだと考えられる。更



なる低温においては格子のゆらぎが抑制され、一種の Valence Bond Crystal や Valence Bond Glass 状態が誘起されることが期待出来る。

### 5.4.3 四面体間相互作用

縮退開放メカニズムのもう一つの候補は四面体スピクラスタ間の相互作用が存在することである。Yb<sub>4</sub> 磁気クラスタと別の磁気クラスタ間に有限の磁気相互作用が存在するとき、Ba<sub>3</sub>Yb<sub>2</sub>Zn<sub>5</sub>O<sub>11</sub> は磁気クラスタ系ではなくブリージングパイロクロアスピン系として見なし得る。ここでは簡単のために前項までとは反して Yb – Yb 間の相互作用はスピン  $S = 1/2$  の等方的なハイゼンベルグハミルトニアンで記述できると仮定する。ハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = - \sum_{i < j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (5.29)$$

となる。ここで  $J_{ij}$  は交換相互作用を表し、同一の磁気クラスタに含まれる Yb イオン同士の相互作用を  $J_{ij} = J_{\text{intra}}$  別の磁気クラスタに含まれる Yb イオン同士の相互作用を  $J_{ij} = J_{\text{inter}}$  とする。 $J_{\text{intra}}$  として式 (5.9) の非対称項を無視し XY 的な相互作用を示す  $J_1$  と イジング的な相互作用を示す  $J_2$  を用いて

$$\begin{aligned} J_{\text{intra}} &= \frac{2}{3}J_1 + \frac{1}{3}J_2 \\ &= 0.566 \text{ meV} \end{aligned} \quad (5.30)$$

とする。ここで  $J_1$ 、 $J_2$  は式 (5.16) 式 (5.17) の値を用いた。 $J_{\text{intra}} = 0.566 \text{ meV} \gg J_{\text{inter}}$  のとき乱雑位相近似によって第一励起状態の分散関係は

$$\hbar\omega \simeq \sqrt{J_{\text{intra}}^2 + J_{\text{intra}}\gamma(\mathbf{Q})} \quad (5.31)$$

$$\gamma(\mathbf{Q}) = J_{\text{inter}} \sum_i \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i) \quad (5.32)$$

となる [101–103]。ここで  $\mathbf{R}_i$  は磁気クラスタの中心から中心を結ぶベクトルである。

Ba<sub>3</sub>Yb<sub>2</sub>Zn<sub>5</sub>O<sub>11</sub> においては磁気クラスタ中心間の距離  $a_{\text{inter}}$  は  $a_{\text{inter}} = 9.6 \text{ \AA}$  である。また図 1.8 (a) に示した通り、四面体磁気クラスタは面心立方格子を組む。そのためある磁気クラスタに対する他の磁気クラスタの配位数は 12 である。その

振幅  $A$  は

$$\begin{aligned}
 A &= \hbar\omega_{\max} - \hbar\omega_{\min} \\
 &= \sqrt{J_{\text{intra}}^2 + J_{\text{intra}} \times 12J_{\text{inter}}} - \sqrt{J_{\text{intra}}^2 - J_{\text{intra}} \times 4J_{\text{inter}}} \\
 &\simeq 4J_{\text{inter}}
 \end{aligned} \tag{5.33}$$

である。

ここで本実験の基底状態付近の分解能は  $\delta\hbar\omega = 0.059$  meV 程度である。また正の  $\hbar\omega$  を有する場合の分解能は図 5.2 に示す通りより良い。そのため仮に  $4J_{\text{inter}} > 0.059$  meV の場合は  $\hbar\omega > 0$  領域に観測されたピークのブロード化として磁気クラスタ間の相互作用が観測され得る。そのため  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  の一辺  $6.2 \text{ \AA}$  である  $\text{Yb}_4$  磁気クラスタ間の相互作用は  $0.015$  meV 以下であると考えられる。そのためスピン  $S = 1/2$  系ブリッジングパイロクロア系と見做した場合格子を形成する大小の四面体の辺で表される結合の磁気相互作用の割合は

$$\frac{J_{\text{inter}}}{J_{\text{intra}}} < \frac{0.015 \text{ meV}}{0.566 \text{ meV}} = 0.03 \tag{5.34}$$

である。最大でも  $J_{\text{inter}}$  は  $J_{\text{intra}}$  の 3% とかなり小さい。ここで  $S = 1/2$  ブリッジングパイロクロアスピン系の基底状態の分裂幅は  $10^{-3} J_{\text{inter}}^3 / 48 J_{\text{intra}}^2$  [33] 程度であると理論研究によって示唆されており、当該物質における観測は困難であると考えられる。そのため本研究で用いた比熱測定によるエネルギースケールでは実験的に  $J_{\text{intra}}$  の磁性への寄与は観測出来ていないと考えられる。

#### 5.4.4 反対称非対角相互作用の効果

式 (5.8) で磁気相互作用を表したときの  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  の磁気相互作用テンソルは

$$\hat{J}_{12} = \begin{pmatrix} -0.570 \text{ meV} & 0.000 \text{ meV} & -0.113 \text{ meV} \\ 0.000 \text{ meV} & -0.570 \text{ meV} & -0.113 \text{ meV} \\ 0.113 \text{ meV} & 0.113 \text{ meV} & -0.558 \text{ meV} \end{pmatrix} \tag{5.35}$$

である。ここでは代表的に  $\hat{J}_{12}$  について示した。相互作用テンソルの対角項の異方性は小さい。空間的な異方性を有する結晶場基底状態の二重縮退の状態のみを考慮し、擬スピン演算子で系のハミルトニアンを記述した影響は Dzyaloshinsky-守谷相互作用 [91, 92] と同形式で記述される反対称な非対角相互作用に現れている。

そのため当該物質の磁性はスピン系としては  $s = 1/2$  スピン演算子  $s$  を用いたスピンハミルトニアン

$$\mathcal{H}' = -J'_{\text{iso}} \sum_{i<j} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j - J'_{\text{DM}} \sum_{i<j} \hat{\mathbf{D}}_{ij} \cdot (\mathbf{s}_i \times \mathbf{s}_j) \quad (5.36)$$

で示される等方的な対角相互作用および強い Dzyaloshinsky-守谷相互作用を有するブリージングパイロクアスピン系と見なすことができるだろう。このような系は Valeri N. Kotov らによって、Dzyaloshinsky-守谷相互作用を有する  $S = 1/2$  パイロクロアスピン系を議論する前段階としてスタート地点として  $S = 1/2$  正四面体のスピン系を考慮し、次に  $S = 1/2$  ブリージングパイロクロア系を経ることによってのパイロクロアスピン系のスピン状態を求められた [104]。彼らによるとその最低温における磁気相は一部の磁気モーメントのみが長距離秩序化し全体は秩序化しないが、スカラーカイラリティ  $\chi$  は  $\chi = \langle \mathbf{S}_m \cdot (\mathbf{S}_n \times \mathbf{S}_l) \rangle \neq 0$  となり秩序化する状態相である。ここで  $m, n, l$  は磁性サイトを表す。Ba<sub>3</sub>Yb<sub>2</sub>Zn<sub>5</sub>O<sub>11</sub> の低温における磁気的な縮退はこのような長距離秩序が形成されることによって開放されることが期待される。またスカラーカイラリティが秩序化する温度に比べて高温の領域においてもスピндаイマーが部分的に秩序化する相の存在が示唆されており、より詳細な研究によって Ba<sub>3</sub>Yb<sub>2</sub>Zn<sub>5</sub>O<sub>11</sub> の低温に新たな磁気相が観測され得るだろう。しかしその転移温度は高温で存在するスピндаイマーの部分秩序相でも  $J_{\text{inter}}^3 / J_{\text{intra}}^2$  と低い [104]。この相もまた、そのため本研究で用いた比熱測定によるエネルギースケールでは実験的に  $J_{\text{intra}}$  の磁性への寄与は観測出来ていないと考えられる。

#### 5.4.5 Yb イオン間の相互作用

以上の議論では擬スピン演算子間の相互作用について考えてきたが、ここで Yb<sup>3+</sup> イオンの全角運動量演算子でハミルトニアンを構築するとどのようになるかを考える。以下の項を有する磁気ハミルトニアンを仮定した [105]。等方的な磁気相互作用項  $\mathcal{H}_{\text{iso}}$ 、イジング相互作用項  $\mathcal{H}_{\text{Ising}}$ 、双極子相互作用及び擬双極子相互作用項  $\mathcal{H}_{\text{pd}}$  およびジャロシンスキー守谷型の反対称相互作用項  $\mathcal{H}_{\text{DM}}$  を以下のように定義する。

$$\mathcal{H}_{\text{iso}} = -J_{\text{iso}} \sum_{i<j} \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{J}_j \quad (5.37)$$

$$\mathcal{H}_{\text{Ising}} = -J_{\text{Ising}} \sum_{i<j} (\mathbf{J}_i \cdot \hat{\mathbf{Z}}_i)(\mathbf{J}_j \cdot \hat{\mathbf{Z}}_j) \quad (5.38)$$

$$\mathcal{H}_{\text{DM}} = -J_{\text{DM}} \sum_{i<j} \hat{\mathbf{D}}_{ij} \cdot (\mathbf{J}_i \times \mathbf{J}_j) \quad (5.39)$$

$$\mathcal{H}_{\text{pd}} = -J_{\text{pd}} \sum_{i<j} [\mathbf{J}_i \cdot \mathbf{J}_j - 3(\mathbf{J}_i \cdot \hat{\mathbf{R}}_{ij})(\mathbf{J}_j \cdot \hat{\mathbf{R}}_{ij})] \quad (5.40)$$

ここで  $\hat{\mathbf{Z}}_i$  は各サイトの局所座標系における  $Z$  方向を向く単位ベクトル、 $\hat{\mathbf{R}}_{ij}$  はサイト  $i$  とサイト  $j$  を結ぶ直線に平行な単位ベクトル、 $\hat{\mathbf{D}}_{ij}$  は Dzyaloshinsky-守谷ベクトルをそれぞれ表す。ここでは磁気ハミルトニアンは以下のように仮定した。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{iso}} + \mathcal{H}_{\text{Ising}} + \mathcal{H}_{\text{DM}} + \mathcal{H}_{\text{pd}} \quad (5.41)$$

式 (4.43) から式 (4.49) までの操作と同様の操作を式 (5.41) の各項について実施し擬スピン演算子  $\mathbf{S}_i$  を用いた表式を求め、相互作用の大きさを求めると、

$$J_{\text{iso}} = -0.0800 \text{ meV}, \quad J_{\text{Ising}} = -0.0884 \text{ meV} \quad (5.42)$$

$$J_{\text{DM}} = 0.0199 \text{ meV}, \quad J_{\text{pd}} = -0.0321 \text{ meV} \quad (5.43)$$

となる。またここでは  $p = 2.02$ 、 $q = 3.45$  とした。磁化曲線から決定された  $g$  因子  $g_{\parallel} = 2.22$ 、 $g_{\perp} = 2.78$  から計算される

$$p = \frac{g_{\parallel}}{g_J} = 1.94, \quad q = \frac{g_{\perp}}{g_J} = 2.43 \quad (5.44)$$

( $g_J$ : ランデの  $g$  因子、ここでは  $g_J = 8/7$ ) を用いて求めた場合には

$$J_{\text{iso}} = -0.1188 \text{ meV}, \quad J_{\text{Ising}} = -0.0605 \text{ meV} \quad (5.45)$$

$$J_{\text{DM}} = -0.00491 \text{ meV}, \quad J_{\text{pd}} = -0.0222 \text{ meV} \quad (5.46)$$

となる。双方の測定における  $p$  と  $q$  の値は値に相違があるが、何れの場合においても等方的な相互作用を示す項以外の異方的相互作用もまた無視出来ない大きさを持つ。当該物質の磁性は磁気クラスタのスピン  $S = 1/2$  のハミルトニアンは異方性や非対角項を有するが、それらの起源は結晶場の異方性のみではなく  $\mathbf{J}$  演算子間

の相互作用にも異方性が存在することがわかった。また、 $J_{pd}$  はここでは擬双極子相互作用としたがもちろん双極子相互作用と同形である。双極子相互作用を

$$\mathcal{H}_{\text{dip}} = -J_{\text{dip}} \sum_{i < j} [\mathbf{J}_i \cdot \mathbf{J}_j - 3(\mathbf{J}_i \cdot \hat{\mathbf{R}}_{ij})(\mathbf{J}_j \cdot \hat{\mathbf{R}}_{ij})] \quad (5.47)$$

とすると、当該物質の最近接  $\text{Yb}^{3+}$  間の距離  $3.3 \text{ \AA}$  のとき  $J_{\text{dip}} \sim 10^{-3} \text{ meV}$  程度となる。そのため上記の擬双極子相互作用は双極子相互作用と比べても大きく  $\text{Yb}^{3+}$  イオン間の相互作用は強い異方性を持つことがわかる。

## 5.5 結論

飛行時間分解型中性子散乱分光器 PELICAN を用いて  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  の粉末試料に対して低エネルギーでの中性子散乱実験を実施した。いくつかのフラットな磁気励起が観測された。これらは異方的な相互作用を含む擬スピン  $S = 1/2$  の正四面体磁気クラスタのハミルトニアンによって定量的に再現された。基底状態は二重縮退であった。得られたハミルトニアンは磁化率や比熱も  $T > 1.5 \text{ K}$  の領域でよく再現することが確認された。しかし、より低温の比熱曲線は計算と一致しなかった。今回新たに測定された  $24 \text{ mK}$  までの極低温比熱測定では、 $50 \text{ mK}$  近傍にブロードな極大を示し、さらに低温ではゼロに向かうふるまいが見られた。 $1 \text{ K}$  以下でのエントロピー変化は  $R \log 2$  であることが確認され、二重縮退の開放が観測された。このことは、四面体が構造相転移に伴う一様歪みを生じさせることなく縮退を開放していることを意味している。ランダムな四面体の静的歪みの発生、または動的スピンヤーンテラー効果による四面体の動的歪みの発生が示唆された。更なる低温下での低エネルギー励起測定によって Resonating Valence Bond 状態と類似した状態やカイラルスピン液体状態等の量子状態が観測されることが期待された。中性子散乱スペクトルにおいて、低温で観測されたフラットな磁気励起は  $T > 80 \text{ K}$  では消失した。 $80 \text{ K}$  における  $\text{Yb}^{3+}$  イオンの結晶場基底状態の占有率は  $0.99$  程度であるが、擬スピン  $S = 1/2$  による近似は成立しないことがわかった。

## 第6章

# 結言

本論文はブリージングパイロクロア格子系  $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$  を対象物質とした実験研究をまとめたものである。当該物質は結晶構造から擬スピン  $S = 1/2$  ブリージングパイロクロアスピン系または擬スピン  $S = 1/2$  スピンクラスタ系が磁性を担うことが予見されていた。30 K  $>$   $T >$  1.5 K の領域における比熱・磁化率の温度依存性は当該物質の磁性が擬スピン  $S = 1/2$  ハイゼンベルグハミルトニアンで磁性が記述されることを示唆していた。

本研究では、当該物質の詳細な結晶場状態、および低温磁性の理解を目指し、粉末中性子非弾性散乱実験を実施した。入射エネルギー  $E_i = 154.4$  meV の中性子非弾性散乱実験では三本のフラットな励起が観測された。散乱強度の温度依存性や波数依存性はこれらが結晶場励起であることを支持した。第一励起状態の固有エネルギーは 38.2 meV 程度であり、十分低温においては擬スピン  $S = 1/2$  で記述された。次に遺伝的アルゴリズムを利用し、散乱位置と散乱強度から結晶場ハミルトニアンを決定した。当該物質の結晶場基底状態は容易面型の異方的な固有状態を有することがわかった。また結晶場異方性によって、擬スピン  $S = 1/2$  間の磁気相互作用は異方性を持つ。そのため当該物質の磁性は、ハイゼンベルグハミルトニアンではなく極めて異方的なハミルトニアンによって記述されることが示唆された。また、散乱ピークはブロードニングしておりそれは結晶場とフォノンの相互作用によるものだと考えられた。

$T >$  1.5 K における  $E_i = 2.1$  meV の中性子非弾性散乱実験によって複数の非分散な磁気励起が観測された。それらは実験分解能と同程度の半値全幅を有する。また波数依存性や温度依存性はこの励起の起源が、擬スピン  $S = 1/2$  の正四面体

スピクラスタであることを示唆した。しかし、実験結果は擬スピン  $S = 1/2$  の正四面体ハイゼンベルグスピクラスタでは説明できない。そこでスピン系の対称性の議論から擬スピン間の異方性を考察し、遺伝的アルゴリズムを用いて系を記述する擬スピンハミルトニアンを決定した。擬スピン  $S = 1/2$  の四面体クラスタのハミルトニアンで  $T < 80$  K においてよく再現された。  $T = 80$  K においても結晶場基底状態の占有率は 0.995 程度存在するが、実験結果をよく再現しなかった。またハミルトニアンはハイゼンベルグハミルトニアンではなく強い非対角項を含めた異方的なものであった。また、中性子散乱実験の分解能の範囲内においては磁気的な基底状態は 2 重縮退状態であることが明らかになった。また先行研究として示されていた  $T > 1.5$  K における比熱や磁化率は今回の中性子散乱研究で得られた擬スピン  $S = 1/2$  のハミルトニアンでよく再現され、本研究で得られたハミルトニアンは  $T > 1.5$  K において系をよく記述することが確認された。大阪大学基礎工学研究科木村研究室木村氏によって測定された磁化曲線へのフィッティングを行なった。本研究で得られたハミルトニアンおよび、容易面的な有効  $g$  因子によって実験結果がよく再現されることがわかった。また、 $g$  因子の異方性は中性子散乱実験による結晶場励起の観測結果と定性的に一致した。

以上により磁気的な基底状態は 2 重縮退状態であるとされたが、しかし熱力学第三法則によってそれは許されず、基底状態の二重縮退は低温において必ず開放される。その縮退開放過程の議論のために大阪大学基礎工学研究科木村研究室木村氏、物性研究所中辻研究室松本氏らによって測定されたゼロ磁場下の極低温比熱の温度依存性と、本研究で実施した中性子散乱実験によって得られた結果とを互いに比較することでより詳細な磁性の考察を行なった。極低温比熱において  $\lambda$  転移的な異常は確認されず、0.05 K においてゆるやかな極大値を有する。また、そのエントロピー変化は二重縮退状態の開放が観測されたことを意味した。これは相転移による比熱異常やスピギャップによるショットキー比熱等とは異なっていた。そこで本研究ではスピギャップの値に分散を持つ様々な二準位系の足し合わせで実験結果の再現を試みたところ、計算値と実験値がブロードな極大付近の温度領域でよく一致した。

正四面体系  $S = 1/2$  において予想されるスピンヤーンテラー効果が縮退開放機構の候補と考えられる。しかし全ての四面体が一様に等しく歪む場合にはスピギャップの値がただ一つに定まり、比熱の振舞いがショットキー型となるため、比熱の実験結果を説明しない。そのため残された縮退開放機構の候補は動的なスピン

ヤーンテラー効果による四面体の格子振動、または静的ヤーンテラー効果によるランダムネスを持った四面体の歪みである。

静的ヤーンテラー効果によるランダムな歪みのシナリオを本研究の結果によって否定することは出来ない。しかし、四面体の歪みにランダムネスが存在するという事は、同程度のエネルギーを持った状態が基底状態付近に多数存在することと等価であり、有限温度の少数系においては量子ゆらぎによって、それらの状態間の遷移が起きるだろう。そのため有限温度の少数系に限った場合においては双方のシナリオは非常に似通っており、双方共に格子の歪みにゆらぎが存在することとなる。そのため、どちらのシナリオにおいても、また双方が同時に起きたとしても縮退開放はスピんヤーンテラー効果による格子のゆらぎが原因であると言える。また、格子のゆらぎは、それと共鳴した次々と一重項対が組み替わる磁気状態を誘起するだろう。そのため当該物質の有限温度における縮退開放は Resonating Valence Bond 状態と類似した一重項の共鳴状態の生成によるものだと考えられる。

更なる低温においては格子ゆらぎが抑制され、一種の Valence Bond Crystal や Valence Bond Glass 状態が誘起されることが期待出来る。また、クラスタ間相互作用が無視出来ない温度領域ではブリージングパイロクロアスピン系の物理の土壌となることも期待出来る。より低温度、高分解能な実験が期待される。



## 謝辞

本論文を執筆するにあたり以下の方々にお世話になりました。

・物性研究所益田研究室の皆様

Prof. Takatsugu Masuda

Dr. Minoru Soda

Dr. Masato Hagihala

Dr. Shinichiro Asai

Mr. Yuki Homma

Mr. Shohei Hayashida

Mr. Takuya Oyama

Mr. Toshiya Yoshida

・試料提供を下された皆様

Dr. Kenta Kimura

Mr. Masakazu Sera

・バルク物性の測定値の提供を下された皆様

Dr. Kenta Kimura

Dr. Yosuke Matsumoto

・分光器を利用させていただく際にお世話になった皆様

Prof. Tetsuya Yokoo (HRC, KEK, J-PARC)

Prof. Shinichi Ito (HRC, KEK, J-PARC)

Dr. Jon Taylor (MARI, ISIS)

Dr. Dehong Yu (PELICAN, ANSTO)

## 参考文献

- [1] A. P. Ramirez, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **24**, 453 (1994).
- [2] P. W. Anderson, *Mat. Res. Bull.* **8**, 153 (1973).
- [3] T. Isono, H. Kamo, A. Ueda, K. Takahashi, M. Kimata, H. Tajima, S. Tsuchiya, T. Terashima, S. Uji, and H. Mori, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 177201 (2014).
- [4] Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, and G. Saito, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 107001 (Sep 2003).
- [5] Y. Okamoto, M. Nohara, H. Aruga-Katori, and H. Takagi, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 137207 (2007).
- [6] Y. Okamoto, H. Yoshida, and Z. Hiroi, *Journal of the Physical Society of Japan* **78**, 033701 (2009).
- [7] F. Haldan, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1153 (1983).
- [8] I. Affleck, T. Kennedy, E. H. Lieb, and H. Tasaki, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 799 (1987).
- [9] W. J. L. Buyers, R. M. Morra, R. L. Armstrong, M. J. Hogan, P. Gerlach, and K. Hirakawa, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 371 (1986).
- [10] J. Renard, M. Verdaguer, L. Regnault, W. Erkelens, J. Rossat-Mignod, and W. Stirling, *EPL (Europhysics Letters)* **3**, 945 (1987).
- [11] J. Darriet and L. Regnault, *Solid State Communications* **86**, 409 (1993).
- [12] S. Di Matteo, G. Jackeli, C. Lacroix, and N. B. Perkins, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 077208 (Aug 2004).
- [13] M. A. de Vries, A. C. Mclaughlin, and J.-W. G. Bos, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 177202 (2010).
- [14] M. A. de Vries, J. O. Piatek, M. Misek, J. S. Lord, H. M. Rnnow, and

- J.-W. G. Bos, *New Journal of Physics* **15**, 043024 (2013).
- [15] Y. Yamashita and K. Ueda, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4960 (2000).
- [16] Y. Ueda, N. Fujiwara, and H. Yasuoka, *Journal of the Physical Society of Japan* **66**(3), 778 (1997).
- [17] H. Mamiya and M. Ononda, *Solid State Commun.* **95**, 217 (1995).
- [18] H. Hagiwara, H. Sato, M. Iwaki, Y. Narumi, and K. Kindo, *Phys. Rev. B* **80**, 014424 (1992).
- [19] K. Iida, S. H. Lee, T. Onimaru, K. Matsubayashi, and T. J. Sato, *Phys. Rev. B* **86**, 064422 (2012).
- [20] J. S. Gardner, M. J. P. Gingras, and J. E. Greedan, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 53 (2010).
- [21] S. H. Lee, C. Broholm, T. H. Kim, W. Ratcliff, and S. W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3718 (2000).
- [22] M. Matsuda, H. Ueda, A. Kikkawa, Y. Tanaka, K. Katsumata, Y. Narumi, T. Inami, Y. Ueda, and S. H. Lee, *Nat. Phys.* **3**, 397 (2007).
- [23] H. Ueda, H. A. Katori, H. Mitamura, T. Goto, and H. Takagi, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 047202 (2005).
- [24] A. Bertin, Y. Chapuis, P. D. Reothier, and A. Yaouane, *J. Phys.:Cond. Mat.* **24**, 256003 (2012).
- [25] A. P. Ramirez, A. Hayashi, R. J. Cava, R. Siddharthan, and B. S. Shastry, *Nature* **399**, 333 (1999).
- [26] S. Rosenkranz, A. P. Ramirez, A. Hayashi, R. J. Cava, and R. Siddharthan, *J. Appl. Phys.* **87**, 5914 (2000).
- [27] M. J. Harris, S. T. Bramwell, T. Zeiske, D. F. McMorrow, and P. J. C. King, *J. Mag. Mat.* **177**, 757 (1998).
- [28] S. T. Bramwell, M. J. Harris, B. C. den Hertog, M. J. P. Gingras, J. S. Gardner, D. F. McMorrow, A. R. Wildes, A. L. Cornelius, J. D. M. Champion, R. G. Melko, *et al.*, *Phys. Rev. Lett* **87**, 047205 (2001).
- [29] Y. Yasui, M. Soda, S. Iikubo, M. Ito, M. Sato, N. Hamaguchi, T. Matsushita, N. Wada, T. T2, N. Aso, *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 3014 (2003).
- [30] K. A. Ross, L. Savary, B. Gaulin, and L. Balents, *Phys. Rev. X* **1**, 021002

- (2011).
- [31] S. Kawabata, Y. Yasui, Y. Kobayashi, and M. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 084705 (2007).
  - [32] B. Canals and C. Lacroix, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2933 (1998).
  - [33] H. Tsunetsugu, *Phys. Rev. B* **65**, 024415 (2001).
  - [34] J. H. Kim and J. H. Han, *Phys. Rev. B* **78**, 180410(R) (2008).
  - [35] F. J. Burnell, S. Charkravarty, and S. L. Sondhi, *Phys. Rev. B* **79**, 144432 (2009).
  - [36] Y. Okamoto, G. J. Nilsen, J. P. Attfield, and Z. Hiroi, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 097203 (2012).
  - [37] M. Matsuda, M. Takeda, M. Nakamura, K. Kakurai, A. Oosawa, E. Lelivre-Berna, J. H. Chung, H. Ueda, H. Takagi, and S. H. Lee, *Phys. Rev. B* **75**, 104415 (2007).
  - [38] O. Benton and N. Shannon, *J. Phys. Soc. Jpn* **84**, 104710 (2015).
  - [39] G. Jackeli and G. Khaliullin, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 017205 (2009).
  - [40] A. Kitaev, *Ann. Phys.* **321**, 2 (2006).
  - [41] A. Ochiai, T. Suzuki, and T. Kasuya, *J. Phys. Soc. Jpn.* **59**, 4129 (1990).
  - [42] M. Kohgi, K. Iwasa, J.-M. Mignot, A. Ochiai, and T. Suzuki, *Phys. Rev. B* **56**, R11388(R) (1997).
  - [43] H. Shiba, K. Ueda, and O. Sakai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 1493 (2000).
  - [44] D. C. Dender, P. R. Hammar, D. H. Reich, C. Broholm, and G. Aeppli, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1750 (1997).
  - [45] M. Oshikawa and I. Affleck, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2883 (1997).
  - [46] M. Oshikawa, K. Ueda, H. Aoki, A. Ochiai, and M. Kohgi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 3181 (1999).
  - [47] R. Matysiak, G. Kamieniarz, P. Gegenwart, and A. Ochiai, *Phys. Rev. B* **79**, 224413 (2009).
  - [48] M. Kohgi, K. Iwasa, J.-M. Mignot, B. Fåk, M. Lang, A. Ochiai, H. Aoki, and T. Suzuki, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2439 (2001).
  - [49] T.-M. Gesing, R. Pöttgen, W. Jeitschko, and U. Wortmann, *J. Alloys Comp.* **186**, 321 (1992).
  - [50] A. Ochiai, T. Inukai, T. Matsumura, A. Oyamada, and K. Katoh, *J.*

- Phys. Soc. Jpn. **76**, 123703 (2007).
- [51] T. Matsumura, T. Inami, M. Kosaka, Y. Kato, T. Inukai, A. Ochiai, H. Nakao, Y. Murakami, S. Katano, and H. S. Suzuki, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 103601 (2008).
- [52] S. K. Dhar, P. Manfrinetti, M. L. Fornasini, and P. Bonville, Eur. Phys. J. B **63**, 187 (2008).
- [53] Y. Kato, M. Kosaka, H. Nowatari, Y. Saiga, A. Yamada, T. Kobiyama, S. Katano, K. Ohoyama, H. S. Suzuki, N. Aso, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 053701 (2008).
- [54] K. Hara, S. Matsuda, E. Matsuoka, K. Tanigaki, A. Ochiai, S. Nakamura, T. Nojima, and K. Katoh, Phys. Rev. B **85**, 144416 (2012).
- [55] J. A. Hodges, P. Bonville, A. Forget, M. Rams, K. Krolas, and G. Dhahlenne, J. Phys.: Condens. Matter **13**, 9301 (2001).
- [56] H. Cao, A. Gukasov, I. Mirebeau, P. Bonville, C. Decorse, and G. Dhahlenne, Phys. Rev. Lett. **103**, 056402 (2009).
- [57] B. Z. Malkin, A. R. Zakirov, M. N. Popova, S. A. Klimin, E. P. Chukalina, E. Antic-Fidancev, P. Goldner, P. Aschehoug, and G. Dhahlenne, Phys. Rev. B **13**, 075112 (2004).
- [58] H. B. Cao, A. Gukasov, I. Mirebeau, and P. Bonville, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 492202 (2009).
- [59] J. D. Thompson, P. A. McClarty, H. M. Ronnow, L. P. Regnault, A. Sorge, and M. J. P. Gingras, Phys. Rev. Lett. **106**, 187202 (2011).
- [60] Y. Yasui, M. Soda, S. Iikubo, M. Ito, M. Sato, N. Hamaguchi, T. Matsushita, N. Wada, T. Takeuchi, N. Aso, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **72**, 3014 (2003).
- [61] J. A. Hodges, P. Bonville, A. Forget, A. Yaouanc, P. D. de Reotier, G. Andre, M. Rams, K. Krolas, C. Ritter, P. C. M. Gubbens, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **88**, 077204 (2002).
- [62] J. S. Gardner, G. Ehlers, N. Rosov, R. W. Erwin, and C. Petrovic, Phys. Rev. B. **70**, 180404(R) (2004).
- [63] K. A. Ross, J. P. C. Ruff, C. P. Adams, J. S. Gardner, H. A. Dabkowska, Y. Qiu, J. R. D. Copley, and B. D. Gaulin, Phys. Rev. Lett. **103**, 227202

- (2009).
- [64] J. Robert, E. Lhotel, G. Remenyi, S. Sahling, I. Mirebeau, C. Decorse, B. Canals, and S. Petit, arxiv:1506.01729 .
  - [65] M. P. Zinkin, M. J. Harris, Z. Turn, R. A. Cowley, and B. M. Wanklyn, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 193 (1996).
  - [66] R. Siddharthan, B. S. Shastry, A. P. Ramirez, A. Hayashi, R. J. Cava, and S. Rosenkranz, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1854 (1999).
  - [67] J. D. M. Champion, M. J. Harris, P. C. W. Holdsworth, A. S. Wills, G. Balakrishnan, S. T. Bramwell, E. Čížmár, T. Fennell, J. S. Gardner, J. Lago, *et al.*, *Phys. Rev. B* **68**, 020401 (2003).
  - [68] I. Mirebeau, P. Bonville, and M. Hennion, *Phys. Rev. B* **76**, 184436 (2007).
  - [69] K. Kimura, S. Nakatsuji, and T. Kimura, *Phys. Rev. B* **90**, 060414 (2014).
  - [70] G. Squires, *Introduction to the theory of THERMAL NEUTRON SCATTERING* (Cambridge University Press, Cambridge, 2002).
  - [71] S. Itoh, T. Yokoo, S. Satoh, S. Yano, D. Kawana, J. Suzuki, and T. J. Sato, *Nuc. Inst. Meth. Phys. Res. A* **631**, 90 (2011).
  - [72] S. Yano, S. Itoh, S. Satoh, T. Yokoo, D. Kawana, and T. J. Sato, *Nuc. Inst. Meth. Phys. Res. A* **654**, 421 (2011).
  - [73] E. Fermi, J. Marchall, and L. Marshall, *Phys. Rev.* **72**, 193 (1947).
  - [74] D. Yu, R. Mole, T. Noakes, S. Kennedy, and R. Robinson, *Journal of the Physical Society of Japan* **82**, SA027 (2013).
  - [75] D. Yu, R. A. Mole, and G. J. Kearley, *EPJ Web of Conferences* **83**, 03019 (2015).
  - [76] D. Tennaut, *Rev. Sci. Instrum.* **59**, 380 (1988).
  - [77] S. W. Lovesey and U. Staub, *Phys. Rev. B* **61**, 9130 (2000).
  - [78] A. T. Boothroyd, *Phys. Rev. B* **64**, 066501 (2000).
  - [79] P. J. Brown, *International tables for Crystallography* (John Wiley and Sons, Inc, 2006), vol. C, pp. 454–461, first online ed.
  - [80] M. J. Hutchings, *Solid State Phys.* **16**, 227 (1964).
  - [81] K. W. H. Stevens, *Proc. Phys. Soc. London Sect. A* **65**, 209 (1952).
  - [82] S. W. Lovesey, *Theory of neutron scattering from condensed matter*

- (Clarendon Press, Oxford, 1984).
- [83] J. Holland, *Adaptation in Natural and Artificial Systems* (University of Michigan Press, MI, 1975).
  - [84] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *NUMERICAL RECIPES in C* (Gijutsu-Hyoron Co., Tokyo, 2006).
  - [85] H. Iba, *遺伝的アルゴリズムと進化のアルゴリズム* (Iwanami Syoten, Publishers., Tokyo, 2002).
  - [86] D. H. Wolpert and W. G. Macready, *IEEE Trans. Evol. Comput.* **1**, 67 (1997).
  - [87] J. H. V. Vleck, *The Theory of Electronic and Magnetic Susceptibilities* (Oxford Univ. Press, London, 1932).
  - [88] Y. Kobayashi, T. Onimaru, M. A. Avila, K. Sasai, M. Soda, K. Hirota, and T. Takabatake, *J. Phys. Soc. Jpn* **77**, 124701 (2008).
  - [89] A. Dönni, P. Fischer, A. Furrer, P. Bonville, F. Hullinger, and H. R. Ott, *Z. Phys.B* **81**, 83 (1990).
  - [90] C.-K. Loong, M. Loewenhaupt, J. C. Nipko, M. Braden, and L. A. Boatner, *Phys. Rev. B* **60**, 549 (1999).
  - [91] I. Dzyaloshinsky, *J. Phys. Chem. Solids* **4**, 241 (1958).
  - [92] T. Moriya, *Phys. Rev.* **12**, 91 (1960).
  - [93] K. Kimura, T. Kimura, T. Takeuchi, Y. kono, T. Sakakibara, and S. Nakatsuji, in *JPS 2014 Autumn Meeting* (Sep. 2014).
  - [94] J. Nasu and S. Ishihara, *Phys. Rev. B* **88**, 094408 (2013).
  - [95] O. Tchernyshyov, R. Moessner, and S. L. Sondhi, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 067203 (2002).
  - [96] H. Mamiya, M. Onoda, T. Furubayashi, J. Tang, and I. Nakatani, *Journal of Applied Physics* **81**, 5289 (1997).
  - [97] T. Katsufuji, S. Mori, M. Masaki, Y. Moritomo, N. Yamamoto, and H. Takagi, *Phys. Rev. B* **64**, 104419 (2001).
  - [98] S. Niziol, *Phys. Status Solidi A* **18**, K11 (1973).
  - [99] P. Plumier and A. Tardieu, *C. R. Acad. Sci.* **257**, 3858 (1963).
  - [100] T. Watanabe, S.-I. Ishikawa, H. Suzuki, Y. Kousaka, and K. Tomiyasu, *Phys. Rev. B* **86**, 144413 (2012).

- [101] M. B. Stone, M. D. Lumsden, S. Chang, E. C. Samulon, C. D. Batista, and I. R. Fisher, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 237201 (2008).
- [102] J. Jensen and A. R. Mackintosh, *Rare earth magnetism, Structures and Excitation* (Clarendon. Press, Oxford, 1991).
- [103] M. Kofu, J. H. Kim, S. H. Lee, H. Ueda, Y. Qiu, H. J. Kang, M. A. Green, and Y. Ueda, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 037206 (2009).
- [104] V. N. Kotov, M. Elhajal, M. E. Zhitomirsky, and F. Mila, *Phys. Rev. B* **72**, 014421 (2005).
- [105] J. D. Thompson, P. A. McClarty, H. M. Rønnow, L. P. Regnault, A. Sorge, and M. J. P. Gingras, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 187202 (2011).